

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA HISSAMI INOUE

ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPLEXOS PENTACIANIDOFERRATOS(II)/(III).  
CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, ELETROQUÍMICA E ESTABILIDADES  
RELATIVAS

CURITIBA

2018

MAYARA HISSAMI INOUE

ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPLEXOS PENTACIANIDOFERRATOS(II)/(III).  
CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, ELETROQUÍMICA E ESTABILIDADES  
RELATIVAS

Dissertação apresentada como requisito  
parcial para a obtenção do título de Mestre  
em Química pelo Programa de Pós-  
Graduação em Química, Setor de Ciências  
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

**Orientador:** Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- I58i Inoue, Mayara Hissami  
Isomeria de ligação em complexos pentacianidoferratos (II)/(III).  
caracterização espectroscópica, eletroquímica e estabilidades relativas /  
Mayara Hissami Inoue – Curitiba, 2018.  
121p. : il. [algumas color.] ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2018.
- Orientador: Fábio Souza Nunes  
Bibliografia: p. 71-83.
1. Eletroquímica. 2. Espectroscopia. 3. Isômero. I. Universidade Federal  
do Paraná. II. Nunes, Fábio de Souza. III. Título.

CDD: 541.37

TERMO DE APROVAÇÃO

**ISOMERIA DE LIGAÇÃO EM COMPLEXOS  
PENTACIANIDOFERRATOS(II)/(III). CARACTERIZAÇÃO  
ESPECTROSCÓPICA, ELETROQUÍMICA E ESTABILIDADES  
RELATIVAS**

por

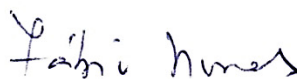
**MAYARA HISSAMI INOUE**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

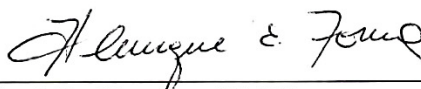
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Henrique Eisi Toma  
Instituto de Química – USP



Prof.ª Dr.ª Elisa Souza Orth  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 15 de março de 2018.

*Dedico esta dissertação a todos que acreditaram em mim, em especial aos meus pais Djalma e Elza, e meus irmãos Raphael e Jessica.*

## AGRADECIMENTOS

Ao final deste trabalho, não poderia deixar de agradecer a todos que participaram desta minha formação. É muito difícil traduzir em palavras a minha gratidão por algumas pessoas.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer imensamente à minha família. Aos meus queridos pais Djalma e Elza, e meus irmãos Raphael e Jessica, por todo apoio e amor que me ofereceram durante toda a minha jornada, não só do mestrado, mas na vida. Obrigada pai e mãe por todo incentivo e por nunca me deixarem desistir. Sei do esforço que fizeram para que eu e meus irmãos tivéssemos uma educação de qualidade e espero um dia poder retribuir todo esse empenho de vocês. Ao meu irmão Raphael, que agora está longe, mas mesmo assim muito presente em minha vida e a minha irmã Jessica, minha companheira do dia-a-dia, obrigada por sempre me ajudarem, me apoiarem nos momentos difíceis e por simplesmente serem meus irmãos.

Com todo carinho e de maneira muito especial, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, por acreditar na minha capacidade, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa desde a iniciação científica até o mestrado e sem o qual não seria possível o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por toda orientação, amizade, dedicação, apoio, incentivo, paciência e aprendizado que foram além das bancadas e salas de aula. Obrigada por toda confiança depositada em mim durante esses seis anos de trabalho, e por ser esse exemplo de pessoa e pesquisador. Foi uma honra ter feito parte do seu grupo de pesquisa e ser sua orientada.

Agradeço à Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Shirley Nakagaki por todo ensinamento repassado durante as aulas da graduação, pela amizade, pela convivência no laboratório durante esses anos e pela indicação, dentre tantos alunos, a bolsa de iniciação científica do grupo do Prof. Fábio.

Ao Prof. Dr. Márcio Perez de Araújo pelas leituras do projeto de pesquisa, do relatório anual e pela sua participação e contribuição na banca do exame de qualificação.

A Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Elisa Souza Orth por sua participação na banca do exame de qualificação e suas preciosas contribuições, principalmente na parte cinética deste projeto, pela disciplina ministrada na graduação e por aceitar participar dessa banca de defesa.

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP) pelo aceite em participar dessa banca de defesa.



Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior e todo seu grupo de pesquisa, em especial à doutoranda Aline Alves Oliveira, por terem me recebido em seu laboratório na UEM e por toda ajuda no preparo das amostras e na interpretação das análises de Mössbauer.

Ao Prof. Dr. Ronny Rocha Ribeiro, pelas conversas, pela amizade e por todo conhecimento de EPR repassado dentro e fora de sala de aula.

As minhas queridas amigas de escola, Bruna Dóris, Carolina Machado e Thayenne Lissa, por essa amizade que já dura mais de dez anos. Obrigada por serem essas mulheres alegres, divertidas, compreensivas, por entenderem a minha ausência em compromissos devido aos estudos, por me darem apoio e por sempre acreditarem em mim.

Ao Felipe Uemura, que acima de tudo, sempre foi meu grande amigo e sempre me apoiou nos momentos fáceis e difíceis durante a graduação e o mestrado na UFPR. Todo seu apoio foi fundamental pra que eu chegasse até aqui.

Aos amigos que fiz durante toda a minha passagem pela UFPR, representados aqui pela Amanda Craveiro, Vanessa Wosgrau, Micheli Mila, Eduardo Fantin, Talita Malewschik, Isis Godoy, Beatriz Valença, Laís Lopes e Valmir Baptista, por tornarem meus dias durante a graduação e pós-graduação mais contentes, além da disposição em me ajudar e responder minhas dúvidas quando foi preciso.

Aos meus grandes amigos de grupo de pesquisa, Caroline Ferreira – por fazer os meus dias mais felizes com sua alegria, por toda ajuda, apoio, pela amizade sincera que construímos e por todas as conversas que tivemos durante esses anos; Marcelo Nunes – que esteve ao meu lado desde o primeiro ano de IC e não mediu esforços para me ajudar. Obrigada por todas as soluções para meus problemas, por me ouvir, me apoiar e dividir todas as frustrações e alegrias dos experimentos realizados, além claro, da sua amizade; Rafael Soek (Nou) – por sempre estar disposto a me auxiliar, seja na parte experimental ou na discussão dos resultados, pela amizade, pelos momentos divertidos, por todas as conversas aleatórias que tivemos e pelo grande companheirismo de bancada e de mesa de estudos; Tiago Gouveia – pela realização dos cálculos teóricos e pela ajuda no desenvolvimento deste projeto, por toda ajuda prestada nas disciplinas, pela amizade e por suas belas palavras de incentivo durante o mestrado: "*desista, Mayara!*". Às minhas colegas Letícia Fonseca e Fabiane Carlos – desejo uma boa sorte nesse começo/recomeço no grupo de pesquisa, e aos meus ex-colegas de grupo Raquel Fochesato e Gabriel Silvério, obrigada pela convivência diária no laboratório. Agradeço especialmente à Ellery e ao Julio que me receberam e me ajudaram nos primeiros dias dentro desse grupo de pesquisa.

Aos amigos e colegas de laboratório, Danilo, Lucas, Guilherme, Carla, Renaldo, Charles, Kátia, Ana, João, Everton, Karen, Tatiane, Bianca e Carolina – por todo apoio, pelo empréstimo de vidrarias, pelas discussões científicas ou não científicas e pela alegria diária do laboratório. Também, aos ex-integrantes do Laboratório de Bioinorgânica que fizeram parte da minha jornada, Kelly, Gabriel, Ariana, Camila, Ângela, André e Mateus.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira por ter me aceito em seu grupo de pesquisa e por toda orientação durante o estágio obrigatório. Obrigada também pela amizade e por sempre me receber de braços abertos em seu laboratório/gabinete. Agradeço à todos os integrantes do seu grupo de pesquisa LEQUIPE, em especial ao Douglas Câmara, Mayara Magda, Francielle Silva e Jeniffer Oliveira, por terem me recebido no laboratório, e por toda amizade que dura até os dias de hoje. Não posso deixar de agradecer também ao Ângelo Roberto dos Santos Oliveira, por sua amizade e por toda disposição em me ajudar, desde o estágio até os dias de hoje.

Com um imenso carinho, agradeço à Aline Muniz que me supervisionou durante o estágio obrigatório e que hoje, é uma grande amiga que eu tenho. Obrigada por sempre me ouvir, me aconselhar, cuidar de mim, torcer por mim (mesmo que as vezes de longe) e me mostrar as belezas da química orgânica. Uma pessoa alegre, espontânea, dedicada e entusiasmada, que faz muita falta no meu dia-a-dia.

Ao CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelas bolsas concedidas durante a iniciação científica e no mestrado e pelos projetos aprovados para o nosso grupo de pesquisa.

Ao Departamento de Química da UFPR, desde os servidores, técnicos até os docentes, pela infraestrutura e por permitirem a minha formação de bacharela em química; ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR, por todo auxílio e esforço para que fosse possível a minha titulação de Mestre em Química.



## RESUMO

Compostos de coordenação podem apresentar diversos tipos de isomeria, dentre as quais, está presente a isomeria de ligação – um fenômeno que está relacionado a existência de dois complexos metálicos que se diferem no modo de coordenação com ligantes ambidentados. Os complexos pentacianidoferrato(II/III) são empregados na investigação de sítios específicos de ligação em aminoácidos. Desta forma, o íon  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-/2-}$  tem sido utilizado como sonda química para se estudar a afinidade relativa do centro metálico a diferentes átomos doadores presentes em ligantes polifuncionais. Com o intuito de se investigar o fenômeno de isomeria de ligação em complexos com o íon pentacianidoferrato, neste trabalho exploramos a afinidade do ligante tieno [2,3-d]pirimidina-4-ona ( $L_{N,S}$ ) a pentacianidoferratos(II/III) e utilizamos o ligante 4(3H)-pirimidona ( $L_N$ ) como auxiliar nessa investigação. Para elucidar a estrutura e reatividade dos complexos de ferro(II/III), o estudo foi realizado utilizando diversas técnicas, como a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, Mössbauer, voltametria cíclica, espectroeletrólise na região do UV-Vis, cálculos mecânicos-quânticos, além de estudos cinéticos para caracterizar os processos de isomerização e dissociação. Evidências experimentais mostraram a existência de dois isômeros de ligação ( $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$ ) sendo que o isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  possui uma ligeira predominância em solução. Quando ocorre a oxidação do centro metálico observou-se que, o centro de ferro(III) coordena-se preferencialmente ao átomo de enxofre do ligante  $L_{N,S}$ . Avaliou-se também, o mecanismo de isomerização presente nos complexos, a partir das constantes de dissociação e de isomerização, e os valores encontrados indicaram um mecanismo intramolecular para o isômero  $\kappa N$  e dissociativo para o isômero  $\kappa S$ . As constantes cinéticas e termodinâmicas de formação e dissociação, demonstraram que o ligante  $L_{N,S}$  é uma base relativamente fraca em comparação com outros complexos da série  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{n-}$ , com capacidade  $\sigma$ -doadora ligeiramente superior aos efeitos de retrodoação- $\pi$ . Isso também foi observado quando avaliamos os valores de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) pela espectroscopia Mössbauer.

**Palavras-chave:** isomeria de ligação, pentacianidoferrato(II/III), ligantes  $N$ ,  $S$ -doadores, estabilidade relativa, eletroquímica, espectroscopia, reatividade.

## ABSTRACT

Coordination compounds can present several types of isomerism, among which is the linkage isomerism – the phenomenon associated with the existence of two metal complexes that differ in the mode of coordination of ambidentate ligands. The pentacyanidoferrate(II/III) complexes are employed to investigate specific binding sites in amino acids. Thus, the ion  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-/2-}$  has been used as a chemical probe for studies of the relative affinity of the iron center towards different donor atoms present in polyfunctional ligand. Therefore, in this work we explored the affinity of ligand thieno[2,3-d]pyrimidin-4-one ( $\text{L}_{N,S}$ ) towards pentacyanidoferrate(II/III), and we used 4(3H)-pyrimidone ( $\text{L}_N$ ) as an auxiliary ligand in the investigation. To elucidate the structure and reactivity of complexes, the study was performed using different techniques such a UV-Vis spectroscopy, Mössbauer spectroscopy, cyclic voltammetry, UV-Vis spectroelectrochemistry, quantum-mechanism calculations, and kinetic studies of the isomerization and dissociation reaction. Experimental results have shown the presence of two linkage isomers ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\kappa\text{N}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\kappa\text{S}$ ) with the  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\kappa\text{N}$  isomer having a slight predominance in solution. Upon oxidation of the metallic center, isomerization occurs, and iron(III) coordinates preferably to the sulfur atom in the  $\text{L}_{N,S}$  ligand. Isomerization and dissociation rate constants are in accordance with an intramolecular mechanism for  $\kappa\text{N}$  isomer and dissociative for  $\kappa\text{S}$  isomer. Kinetic and thermodynamic constants of formation and dissociation reaction were accessed. The results have shown that the  $\text{L}_{N,S}$  ligand is a relatively weak base in comparison with others bases (L) of the  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{n-}$  series, with a  $\sigma$ -donor capacity slight higher than the  $\pi$ -backbonding effects. This was also drawn for the quadrupole splitting ( $\Delta$ ) parameter of Mössbauer spectroscopy.

**Keywords:** linkage isomerism, pentacyanidoferrate(II/III),  $N,S$ -donor ligands, relative stability, electrochemistry, spectroscopy, reactivity.

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Estrutura dos dois isômeros de ligação do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$ estudados por Werner. ....	20
<b>Esquema 2.</b> Representação genérica dos mecanismos que regem a isomeria de ligação, onde 'XY' representa um ligante ambidentado. ....	21
<b>Esquema 3.</b> Estrutura do ligante benzotriazol (a), onde N(1) e N(2) são os pontos de coordenação que dão origem aos isômeros de ligação $\kappa\text{N}(1)$ e $\kappa\text{N}(2)$ (b). ....	24
<b>Esquema 4.</b> Equilíbrio tautomérico do aminoácido L-histidina (a) e seus isômeros de ligação com o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ (b). ....	25
<b>Esquema 5.</b> Estrutura do aminoácido Metionina Sulfóxido (a) e seus isômeros de ligação com o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ em meio básico (b). ....	25
<b>Esquema 6.</b> Estrutura da tienopirimidina, com destaque aos anéis de pirimidina e tiofeno, e do composto purina. ....	26
<b>Esquema 7.</b> Exemplos de compostos derivados de tienopirimidinas para o tratamento de infecções virais (I), antifúngicos (II) e anticancerígenos (III). Em destaque em todas as estruturas, o esqueleto da tienopirimidina. ....	26
<b>Esquema 8.</b> Estrutura do composto tieno[2,3- <i>d</i> ] pirimidina-4-ona. ....	26
<b>Esquema 9.</b> Representação da tautomeria ceto-enólica presente nas pirimidonas. Estrutura do tautômero oxo (I) e do tautômero hidroxí (II) do composto 4-pirimidona. ....	27
<b>Esquema 10.</b> Estrutura do ligante 2-mercaptobenzoxazol (bzoxs). ....	27
<b>Esquema 11.</b> Estrutura do ligante $\text{L}_{\text{N,S}}$ estudado neste trabalho. ....	28
<b>Esquema 12.</b> Estrutura e abreviações dos ligantes utilizados neste trabalho. ....	29
<b>Esquema 13.</b> Estrutura dos ligantes $\text{L}_{\text{N,S}}$ e $\text{L}_{\text{N}}$ . ....	40
<b>Esquema 14.</b> Estruturas dos ligantes $\text{L}_{\text{S}}$ e THT, tentativamente utilizados neste trabalho como 'sondas' para enxofre nas análises. ....	40
<b>Esquema 15.</b> Desdobramento dos termos espectroscópicos com a quebra de simetria de $\text{O}_h$ para $\text{C}_{4v}$ , na troca de um dos ligantes cianetos do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por um ligante $\text{L}^{84}$ . ....	43

**Esquema 16.** Interpretação tentativa do comportamento redox do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ . Como a isomerização é lenta ( $k_{\text{N}} \gg k_{\text{NS}}^{\text{II}}$ ) observa-se um voltamograma típico reversível em maiores velocidades de varredura devido ao processo redox do isômero  $\text{Fe}^{\text{II/III}}-\kappa\text{N}$ . Em baixas velocidades de varredura, há tempo para a isomerização parcial de  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa\text{N}$  em  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa\text{S}$  ( $k_{\text{NS}}^{\text{II}}$ ) e os dois isômeros são detectados na varredura anódica. .... 51

**Esquema 17.** Ciclo termodinâmico para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  considerando suas constantes cinéticas e seus potenciais..... 62

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Espectro de FTIR do complexo precursor $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ analisado em pastilha de KBr. ....	38
<b>Figura 2.</b> Espectro eletrônico da mistura entre os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ em solução aquosa. ....	39
<b>Figura 3.</b> Orbitais moleculares referentes ao fragmento $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ (esquerda), do ligante $\text{L}_{\text{N,S}}$ (central - representado os orbitais dos pares de elétrons não ligantes do enxofre e do nitrogênio e os orbitais LUMO e LUMO +1) e do fragmento $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5]^{2-}$ (direita). ....	41
<b>Figura 4.</b> Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-}$ (a) e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{2-}$ utilizando $\text{PbO}_2$ como oxidante (b) na mistura de solventes $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1). ....	42
<b>Figura 5.</b> Análise gaussiana ( $\cdots$ ) do espectro eletrônico dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-}$ (a) e $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N}})]^{3-}$ (b). Espectro teórico ( $\text{—}$ ) e experimental ( $\circ$ ). $R^2 = 0,9999$ para ambos os complexos. ....	45
<b>Figura 6.</b> Voltamogramas cíclicos do composto $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N}})]^{3-/2-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) em diferentes velocidades de varredura, tendo como início a varredura anódica. $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ). ....	47
<b>Figura 7.</b> Voltamogramas cíclicos do composto $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) em diferentes velocidades de varredura, tendo como início a varredura anódica. $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ). ....	48
<b>Figura 8.</b> Gráfico de $E_{\text{pc}}$ vs velocidade de varredura como teste para a reversibilidade redox do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ . ....	49
<b>Figura 9.</b> Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{2-/3-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) em velocidades de 1 a 6 mV/s com início na varredura anódica. $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ). Nesta faixa de velocidades, os voltamogramas exibem dois processos anódicos irreversíveis, ao contrário do comportamento reversível em velocidades maiores, mostrado na Figura 7. O gráfico em segundo plano mostra o voltamograma do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-/2-}$ na velocidade de varredura de 5 mV/s. ....	50
<b>Figura 10.</b> Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) em baixas velocidades de varredura com início na varredura anódica. $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ). ....	52

<b>Figura 11.</b> Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) na velocidade de 100 mV/s. Em (a) com início da varredura anódica. Em (b) e (c) com início na varredura catódica após 5 e 10 minutos sob potencial aplicado de +0,663 V vs EPH. $\text{I} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ). .....	53
<b>Figura 12.</b> Voltamograma do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) na velocidade de 100 mV/s (esquerda). Espectro eletrônico na região do visível do complexo submetido à diferentes potenciais (direita). Eletrólito suporte: $\text{NaClO}_4$ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . .....	55
<b>Figura 13.</b> Voltamograma do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N}})]^{3-/2-}$ em uma mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) na velocidade de 100 mV/s (esquerda). Espectro eletrônico na região do visível do complexo submetido à diferentes potenciais (direita). Eletrólito suporte: $\text{NaClO}_4$ $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . .....	56
<b>Figura 14.</b> Curva cinética para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-}$ na concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) e força iônica de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ), utilizando $\text{MPz}^+$ como ligantes de ataque em diferentes concentrações. O gráfico em segundo plano mostra a banda monitorada. ....	57
<b>Figura 15.</b> Curvas de saturação do complexo de ferro(II) em função da concentração do ligante de ataque junto com seu gráfico de duplo recíproco (segundo plano) para os dois isômeros ( $\kappa\text{N}$ e $\kappa\text{S}$ ). Nos gráficos acima estão apresentados os valores de (a) $k_{\text{obsI}}$ e (b) $k_{\text{obsII}}$ . ....	58
<b>Figura 16.</b> Curva cinética para o complexo (a) $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-}$ na concentração $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ na mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) e força iônica de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ), utilizando py como ligantes de ataque em diferentes concentrações. O gráfico em segundo plano mostra a banda monitorada. O gráfico (b) mostra a curva de saturação do complexos de ferro(III) em função da concentração do ligante de ataque junto com seu gráfico de duplo recíproco (segundo plano). ....	59
<b>Figura 17.</b> Curva cinética para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N}})]^{2-}$ em $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ (3:1) à $20^\circ\text{C}$ na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e força iônica de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ( $\text{NaClO}_4$ ), utilizando $20 \mu\text{L}$ de piridina. O gráfico em segundo plano mostra a banda monitorada do complexo, na região de 494 nm. À esquerda uma fotografia da coloração do complexo inicial, e após a substituição por piridina. ....	60

**Figura 18.** Gráficos obtidos na espectroscopia Mössbauer para o complexo (a)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{3-}$  e (b)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-}$ . No gráfico são apresentados os dados experimentais ( $\circ$ ), a decomposição dos picos obtidos (linha pontilhada) e a somatória das decomposições (linha vermelha). ..... 66

**Figura 19.** Gráficos obtidos na espectroscopia Mössbauer para o complexo (a)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-}$  obtido a partir do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{2-}$  e (b)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{3-}$  obtido a partir do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{2-}$ . No gráfico são apresentados os dados experimentais ( $\circ$ ), a decomposição dos picos obtidos (linha pontilhada) e a somatória das decomposições (linha vermelha). ..... 68



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Atribuição das principais bandas do complexo precursor $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	39
<b>Tabela 2.</b> Valores das energias (em $\text{cm}^{-1}$ ) das transições, para o cálculo dos valores de $D_t$ e $D_qL$ . .....	45
<b>Tabela 3.</b> Valores de $D_t$ e $D_qL$ para diferentes ligantes. ....	46
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros eletroquímicos para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ nas diferentes velocidades de varredura e para o padrão $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ na velocidade de 100 mV/s.....	49
<b>Tabela 5.</b> Valores de $k_d$ ( $\text{s}^{-1}$ ) para os ligantes $\text{L}_{N,S}$ e $\text{L}_N$ em pentacianidoferratos(II/III) utilizando $\text{MPz}^+$ e py como ligantes de ataque. Força iônica de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $T = 20^\circ\text{C}$ ... 60	
<b>Tabela 6.</b> Valores de constantes de dissociação e isomerização para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-}$ .....	61
<b>Tabela 7.</b> Valores de constantes cinéticas e termodinâmicas para os complexos $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ .....	62
<b>Tabela 8.</b> Dados cinéticos e termodinâmicos para complexos $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-/2-}$ . Os resultados estão em ordem decrescente dos potenciais de redução, $E_L$ . Os três grupos diferem-se na concentração de eletrólito ( $\mu = 1,0 \text{ mol/L}$ ; $0,5 \text{ mol/L}$ e $0,1 \text{ mol/L}$ nesta ordem). .....	63
<b>Tabela 9.</b> Parâmetro de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) para os complexos da série $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ . ....	67
<b>Tabela 10.</b> Parâmetro de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) para os complexos da série $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ . ....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>DEPT-135</b>	Do inglês, <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer on 135°</i> - Análise de $^{13}\text{C}$ -NMR em que os sinais de $-\text{CH}_2$ encontram-se em fases opostas aos sinais de $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_3$ . Os sinais referentes a carbonos quaternários não aparecem nesse tipo de análise.
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b><math>E_{1/2}</math></b>	Potencial de meia-onda
<b><math>E_p</math></b>	Potencial de pico
<b>EPH</b>	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
<b>FTIR</b>	Infravermelho com transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i>
<b><math>I_p</math></b>	Corrente de pico
<b>k</b>	Constante de velocidade
<b><math>k_d</math></b>	Constante cinética de dissociação
<b><math>k_f</math></b>	Constante cinética de formação
<b><math>K_{\text{iso}}</math></b>	Constante termodinâmica de isomerização
<b><math>k_{NS}/k_{SN}</math></b>	Constante cinética de isomerização
<b><math>k_{\text{obs}}</math></b>	Constante de velocidade observada
<b>LMCT</b>	Transferência de carga do ligante para o metal, do inglês <i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
<b><math>L_N</math></b>	Ligante 4(3H)-Pirimidona
<b><math>L_{N,S}</math></b>	Ligante 3,4-diidro-4-oxotieno[2,3-d]pirimidina
<b><math>\text{MPz}^+</math></b>	Íon <i>N</i> -metilpirazínio
<b>NMR</b>	Ressonância Magnética Nuclear, do inglês <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<b>OM</b>	Orbital Molecular
<b>pKa</b>	Cologaritimo da constante de ionização
<b>py</b>	Piridina
<b>UV-VIS</b>	Ultravioleta Visível
<b>VC</b>	Voltametria Cíclica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1	ISOMERIA DE LIGAÇÃO .....	20
1.2	PENTACIANIDOFERRATOS .....	22
1.2.1	Aquapentacianidoferrato (II) .....	22
1.2.2	Complexos Pentacianidoferratos(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .....	23
1.3	TIENOPIRIMIDINAS.....	25
1.4	INTERESSE DO GRUPO DE PESQUISA .....	27
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>29</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1	REAGENTES E SOLVENTES .....	30
3.2	CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE .....	30
3.2.1	Argônio .....	30
3.2.2	Amálgama de Zinco.....	30
3.3	ANÁLISE INSTRUMENTAL .....	31
3.3.1	Análise Elementar.....	31
3.3.2	Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.3.3	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível .....	31
3.3.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ -NMR) e Carbono ( $^{13}\text{C}$ -NMR e DEPT-135).....	31
3.3.5	Medidas de pH.....	31
3.3.6	Voltametria cíclica.....	32
3.3.7	Espectroeletroquímica no UV-Vis.....	32
3.3.8	Espectroscopia Mössbauer.....	32
3.3.9	Cálculos teóricos.....	32
3.4	METODOLOGIA.....	33
3.4.1	Metodologia para o estudo de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroeletroquímica no UV-Vis .....	33
3.4.2	Metodologia para o estudo de cinética de substituição por UV-Vis .....	33
3.4.2.1	Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ ou $\text{L}_{\text{N}}$ .....	33

3.4.2.2 Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ ou $\text{L}_{\text{N}}$ .....	34
3.4.3 Metodologia para o estudo de Espectroscopia Mössbauer .....	35
3.4.3.1 Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ e $\text{L}_{\text{N}}$ .....	35
3.4.3.2 Para o complexo de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ e $\text{L}_{\text{N}}$ .....	35
3.4.4 Metodologia para a determinação do pKa dos ligantes .....	36
3.4.4.1 Titulação potenciométrica .....	36
3.4.4.2 Titulação espectrofotométrica .....	36
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>38</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	38
4.1.1 Análise Elementar .....	38
4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho .....	38
4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	39
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ .....	40
4.2.1 Orbitais moleculares .....	40
4.2.2 Espectroscopia eletrônica .....	42
4.2.3 Cálculo dos parâmetros de campo cristalino .....	43
4.2.4 Voltametria Cíclica dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ ou $\text{L}_{\text{N}}$ .....	46
4.2.5 Estabilidades Termodinâmica ( $K^{\text{II}}_{\text{NS}}$ ) e Cinética ( $k^{\text{II}}_{\text{NS}}$ e $k^{\text{II}}_{\text{SN}}$ ) do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-}$ .....	53
4.2.6 Espectroeletrólise UV-Vis aplicado ao sistema $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ .....	54
4.2.7 Cinética de substituição do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ por UV-Vis .....	56
4.2.8 Construção do ciclo termodinâmico .....	61
4.2.9 Espectroscopia Mössbauer.....	65
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>70</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>84</b>
APÊNDICE A. CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE $\text{L}_{\text{N,S}}$ E $\text{L}_{\text{N}}$ .....	85
A1. Ligante $\text{L}_{\text{N,S}}$ .....	85
A1.1. Espectroscopia vibracional (FTIR) .....	85
A1.2. Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	85
A1.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	88
A1.4. Determinação do pKa do ligante .....	89
A2. Ligante $\text{L}_{\text{N}}$ .....	92
A2.1. Espectroscopia vibracional (FTIR) .....	92

A2.2. Ressonância Magnética Nuclear (NMR) .....	92
A2.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis .....	94
A2.4. Determinação do pKa do ligante .....	95
APÊNDICE B. CORRELAÇÃO ENTRE ALGUMAS PROPRIEDADES NOS PENTACIANIDOFERRATOS .....	98
APÊNDICE C. DADOS PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES CINÉTICAS .....	99
C1. Cálculo da área do eletrodo .....	99
C2. Cálculo do coeficiente de difusão para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ ...	100
C3. Cálculo das correntes difusionais do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ .....	101
C4. Cálculo das constantes cinéticas ( $k_{\text{NS}}^{\text{II}}$ e $k_{\text{SN}}^{\text{II}}$ ) do complexo .....	102
<b>ANEXOS.....</b>	<b>104</b>
ANEXO 1. VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA .....	105
1.1. Voltametria .....	105
1.1.1. Dados do voltamograma .....	106
1.1.2. Sistemas reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis .....	106
1.1.3. Aplicações da Voltametria Cíclica .....	107
1.1.4. Mecanismos de reações químicas acopladas ao processo redox .....	108
1.2. Espectroeletróquímica .....	109
ANEXO 2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER .....	110
ANEXO 3. TRATAMENTOS MATEMÁTICOS DOS DADOS CINÉTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE .....	113
3.1. Método da Absorbância no tempo infinito .....	113
3.2. Método de Guggenheim .....	114
3.3. Método de Kedzy-Swinbourne .....	115
3.4. Método Não Linear .....	116
ANEXO 4. DEDUÇÃO MATEMÁTICA DA LEI DE VELOCIDADE PARA DUAS REAÇÕES PARALELAS DE PRIMEIRA ORDEM .....	118
ANEXO 5. DEDUÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE PARA O MECANISMO DISSOCIATIVO $\text{S}_{\text{N}}1$ .....	120

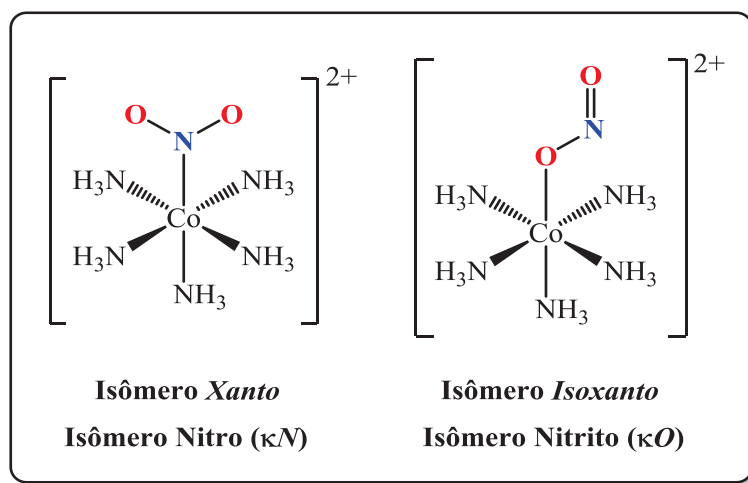
# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 ISOMERIA DE LIGAÇÃO

Um composto de coordenação pode apresentar diferentes tipos de isomeria, que estão divididas em dois grandes grupos: a isomeria espacial (óptica e geométrica) e a isomeria estrutural (solvatação, coordenação, ionização e ligação)<sup>1</sup>. Neste trabalho, focamos apenas na isomeria de ligação.

A isomeria de ligação é um fenômeno que está relacionado à existência de dois complexos metálicos que diferem no modo de coordenação com um ligante ambidentado (ligante que deve possuir pelo menos dois átomos doadores ou dois sítios de ligação)<sup>2</sup>, como por exemplo: CO, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S(O), entre outros.

Alfred Werner isolou o complexo [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub>, que foi um dos primeiros compostos a exibir esse tipo de isomeria<sup>3</sup>. Esse complexo apresentava dois isômeros: o isômero *xanto* e o isômero *isoxanto*, que hoje em dia são conhecidos como  $\kappa N$  e  $\kappa O$  (nomenclatura segundo as recomendações da IUPAC<sup>4,5</sup>) ou isômero nitro- e nitrito-, respectivamente.

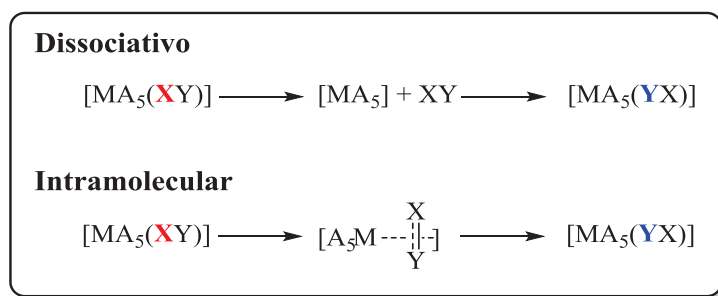


**Esquema 1.** Estrutura dos dois isômeros de ligação do complexo [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)]Cl<sub>2</sub> estudados por Werner.

Nos isômeros de ligação, o centro metálico exibe afinidades diferentes pelos átomos doadores do ligante estudado. Essa afinidade depende dos outros ligantes que estão coordenados ao íon metálico. Os casos de maior interesse estão associados à formação de isômeros metaestáveis, que possuem tempos de vida altos o suficiente para permitir o monitoramento da sua conversão em isômeros termodinamicamente estáveis. A produção de

isômeros de ligação metaestáveis depende da labilidade intrínseca do complexo que depende da afinidade metal-ligante ou, de outra forma, das estabilidades termodinâmica e cinética<sup>6,7</sup>.

A isomeria de ligação ocorre em basicamente dois mecanismos<sup>8</sup>, como mostra o Esquema 2.

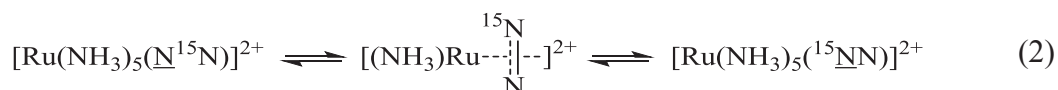


**Esquema 2.** Representação genérica dos mecanismos que regem a isomeria de ligação, onde 'XY' representa um ligante ambidentado.

a) Dissociativo → na qual há uma quebra da ligação original antes da formação da nova espécie, como foi estudado por Gutterman e Gray<sup>9</sup> nos complexos de Cobalto(III).



b) Intramolecular → neste tipo de mecanismo, não há a quebra da ligação original. Neste caso, o complexo passa por um estado de transição antes de formar a nova espécie. Armor e Taube<sup>10</sup> estudaram esse tipo de mecanismo em um complexo de rutênio com nitrogênio marcado (<sup>15</sup>N).



São diversos os fatores que proporcionam a isomeria de ligação em alguns sistemas. Dentre esses fatores estão a mudança de estado de oxidação do centro metálico<sup>11,12</sup>, fatores térmicos<sup>13,14</sup> ou fotoquímicos<sup>15,16</sup> ou por efeitos de solvatação<sup>17,18</sup>.

As reações de isomeria de ligação tiveram seus estudos cinéticos e mecanísticos explorados em diferentes sistemas, principalmente aqueles contendo íons metálicos de configuração d<sup>5</sup> e d<sup>6</sup> spin baixo. Dentre os sistemas que envolvem esse tipo de isomeria,



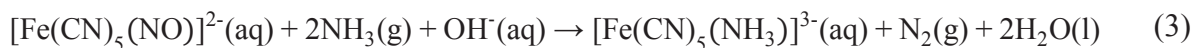
podemos citar os complexos de rutênio(II) e (III) com dimetilsufóxido<sup>19-21</sup>, carboxamidas<sup>22</sup>, benzotriazol<sup>23</sup>, imidazol<sup>24</sup>, glicina<sup>25</sup> e hipoxantina<sup>26</sup>; complexos de ósmio(II) com o benzoato de metila<sup>27,28</sup>; complexos de cobalto(III) com 2-piridona<sup>29</sup>, 2-cianobenzamida<sup>30</sup> e tetrazolatos<sup>31</sup>; além dos clássicos exemplos de isomerização nitro-nitrito<sup>32,33</sup> e SCN<sup>34,35</sup>. Comparativamente, os complexos de pentacianidoferratos(II) foram menos explorados, e podemos citar, por exemplo, a isomeria de ligação observada nos ligantes histidina<sup>36</sup> e metionina<sup>37</sup>.

## 1.2 PENTACIANIDOFERRATOS

Os complexos pentacianidoferrato(II) foram utilizados como sonda química em sistemas contendo ligantes polifuncionais, no intuito de se estudar a afinidade relativa do centro metálico pelos átomos doadores<sup>36-39</sup>.

### 1.2.1 Aquapentacianidoferrato (II)

A grande maioria das reações de substituição contendo complexos de ferro, partem do complexo aminpentacianidoferrato(II) –  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ . Esse complexo é gerado a partir da reação da amônia com o íon nitroprussiato, segundo a Equação (3).



O íon aquapentacianidoferrato(II) é gerado a partir da dissolução do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em água destilada sob atmosfera inerte<sup>40,41</sup>, como mostra a Equação (4).



No complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ , a água coordenada na sexta posição é bastante lábil, contrastando com os ligantes cianetos que são bastante inertes. A elevada força do campo ligante dos cianetos forma complexos de baixo spin. O ligante cianeto pode atuar tanto como um receptor- $\pi$  quanto um doador- $\sigma$ , sendo o último efeito mais pronunciado nos pentacianidoferratos. Por outro lado, a grande labilidade da água justifica a utilização do

complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  como material de partida na preparação de pentacianido-complexos contendo ligantes ambidentados.

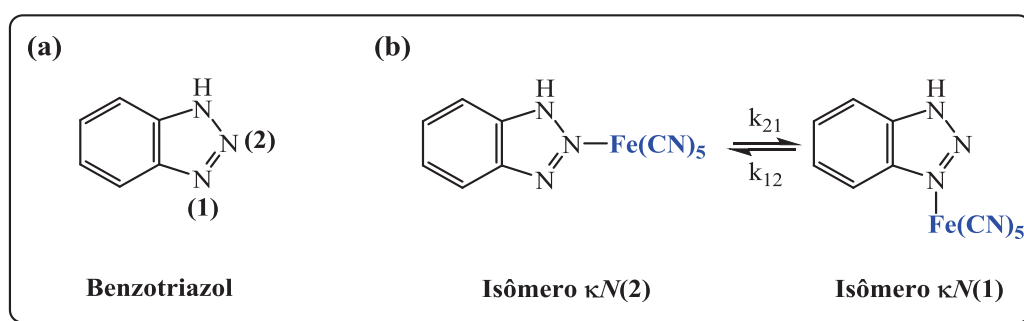
### 1.2.2 Complexos Pentacianidoferratos(II), $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$

O íon pentacianidoferrato(II) apresenta uma alta afinidade por ligantes de importância biológica, como os aminoácidos<sup>37</sup>, por diversas outras bases nitrogenadas<sup>19,23–26,32–35,40,41</sup>, sulfuradas<sup>42,43</sup> e oxigenadas<sup>44</sup> e em alguns poucos casos observou-se fenômenos de isomeria de ligação<sup>37,45–47</sup>.

Nesses complexos, frequentemente a ligação Fe–L é bastante lábil frente a ligação Fe–CN. Quando o centro metálico encontra-se na forma reduzida, o forte poder doador- $\sigma$  dos ligantes cianetos, reduz o caráter de ácido de Lewis do íon ferro(II), tornando o metal um forte doador- $\pi$  que apresenta uma alta afinidade por ligantes receptores- $\pi$ <sup>41,42</sup>. No seu estado oxidado, esse comportamento se inverte. Portanto, as propriedades dos produtos,  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  são fortemente dependentes da natureza do grupo L e do estado de oxidação do centro metálico.

As primeiras tentativas de reações de substituição com complexos cianidoferratos surgiram na década de 60<sup>48,49–51</sup> e os estudos de correlação entre estrutura e reatividade com os complexos de pentacianidoferratos(II) foram realizados a partir de 1974. As informações extraídas das espectroscopias vibracional, eletrônica, de ressonância magnética nuclear e de Mössbauer, juntamente com as estabilidades termodinâmica e cinética, mostraram que os cianidoferratos eram bons modelos, ilustrando alguns fenômenos importantes no contexto da química de coordenação<sup>52</sup>.

Um caso bastante interessante de isomeria de ligação foi estudado por Toma e colaboradores<sup>46</sup>, envolvendo o ligante benzotriazol (Esquema 3).



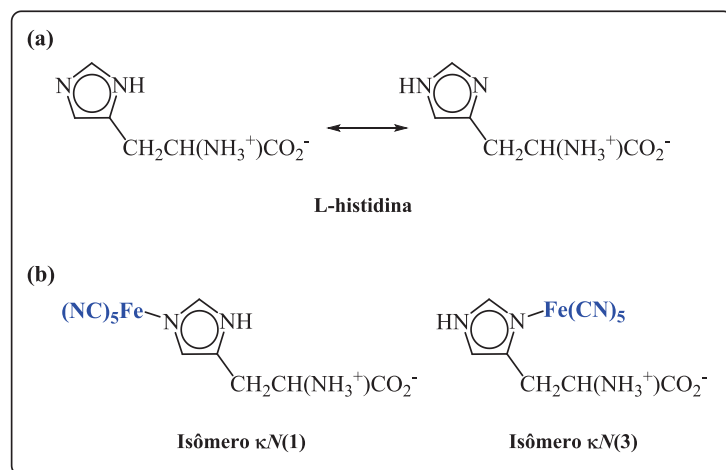
**Esquema 3.** Estrutura do ligante benzotriazol (a), onde N(1) e N(2) são os pontos de coordenação que dão origem aos isômeros de ligação  $\kappa\text{N}(1)$  e  $\kappa\text{N}(2)$  (b).

Neste trabalho, a isomerização ocorre entre os dois átomos de nitrogênio adjacentes, como pode ser visto no Esquema 3(b) e as duas espécies isoméricas foram detectadas por NMR de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , além de métodos eletroquímicos.

A constante de isomerização foi calculada para altas velocidades de varredura, resultando em  $K_{\text{iso}} = k_{21}/k_{12} = 2,40$ , indicando que o isômero  $\kappa\text{N}(1)$  é o mais estável.

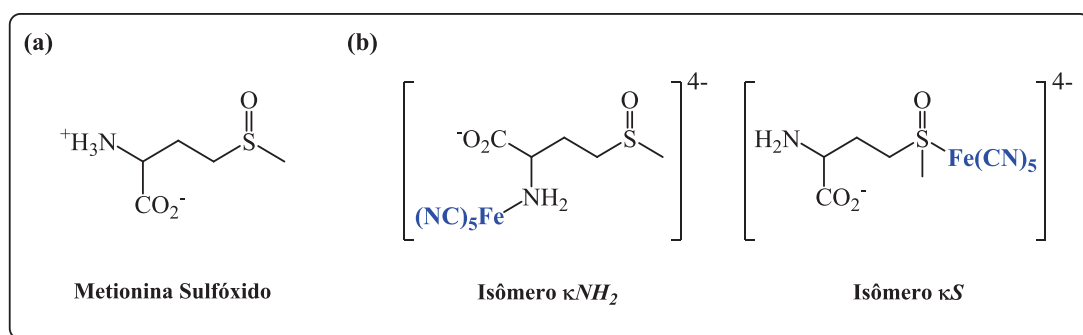
O valor das constantes de dissociação dos isômeros ( $k_d(\text{N}1) = 9,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $k_d(\text{N}2) = 3,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ), são duas ordens de magnitude inferiores às constantes de isomerização cinéticas ( $k_{21} = 1,55 \text{ s}^{-1}$  e  $k_{12} = 0,65 \text{ s}^{-1}$ ), concluindo que o mecanismo de isomerização é essencialmente intramolecular.

A isomeria de ligação também foi investigada em complexos contendo aminoácidos. O aminoácido L-histidina<sup>36</sup> apresenta um equilíbrio tautomérico, formando simultaneamente os dois isômeros com o íon  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  (Esquema 4). Apesar do isômero  $\kappa\text{N}(3)$  ser impedido estericamente, ele é formado mais rápido, mas dissocia-se formando o isômero  $\kappa\text{N}(1)$  que é termodinamicamente mais estável.



**Esquema 4.** Equilíbrio tautomérico do aminoácido L-histidina (a) e seus isômeros de ligação com o íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  (b).

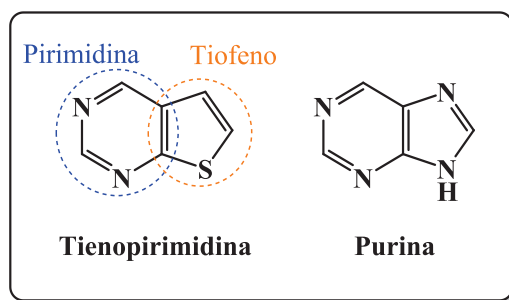
O fenômeno de isomeria de ligação também foi observado para o aminoácido metionina sulfóxido<sup>37,53</sup> que, em meio básico se coordena ao pentacianidoferrato(II) tanto pelo grupamento  $\text{NH}_2$  quanto pelo átomo de S, sendo este último o isômero termodinamicamente mais estável e cerca de duas ordens de grandeza mais inerte que o isômero  $\kappa\text{NH}_2$  (considerando os valores de suas constantes de dissociação –  $k_d(\text{S}) = 1,6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $k_d(\text{NH}_2) = 1,9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ).



**Esquema 5.** Estrutura do aminoácido Metionina Sulfóxido (a) e seus isômeros de ligação com o íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  em meio básico (b).

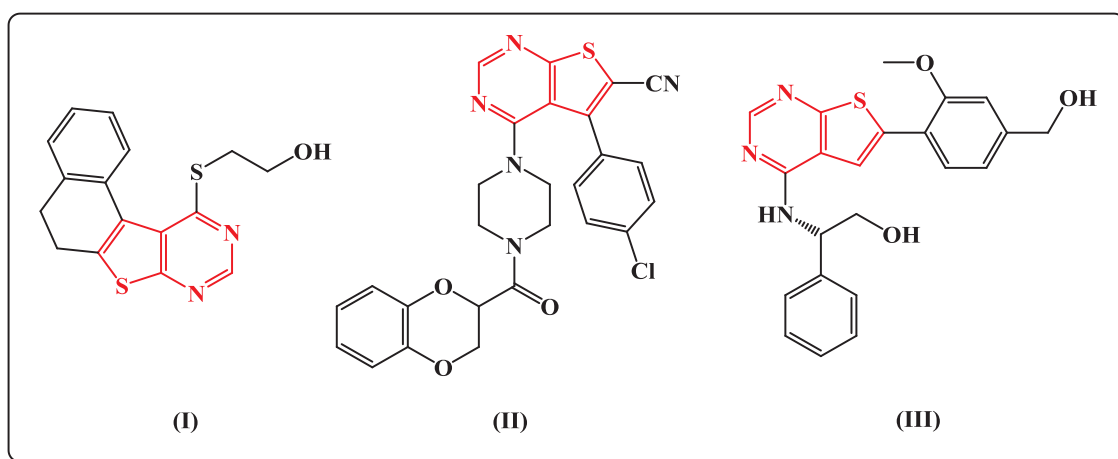
### 1.3 TIENOPIRIMIDINAS

O esqueleto de uma tienopirimidina envolve um anel de tiofeno fundido com um anel de pirimidina, e é largamente explorado na química medicinal devido ao seu perfil biofarmacêutico favorável<sup>54</sup>. Sua estrutura é bastante similar à purina, como pode ser visto no Esquema 6.



**Esquema 6.** Estrutura da tienopirimidina, com destaque aos anéis de pirimidina e tiofeno, e do composto purina.

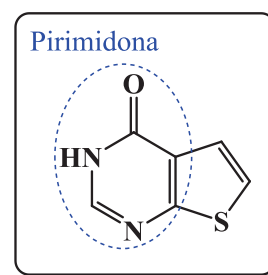
Compostos derivados de tienopirimidinas são bastante descritos na literatura, principalmente no tratamento de muitas doenças, como algumas infecções virais<sup>55</sup>, as infecções por fungos<sup>56</sup>, câncer<sup>57</sup>, entre outros (Esquema 7).



**Esquema 7.** Exemplos de compostos derivados de tienopirimidinas para o tratamento de infecções virais (I), antifúngicos (II) e anticancerígenos (III). Em destaque em todas as estruturas, o esqueleto da tienopirimidina.

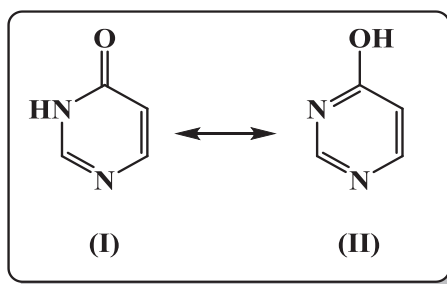
Dentro dos derivados dessa classe de compostos está a tieno[2,3-*d*]pirimidina-4-ona (Esquema 8), que apresenta em sua estrutura um anel de pirimidona em vez de um anel de pirimidina.

É conhecido na literatura, que as pirimidonas apresentam um equilíbrio tautomérico ceto-enólico (Esquema 9) e existem diversos trabalhos - teóricos e experimentais, que investigaram e discutiram esse fenômeno e mostraram que o tautomerismo é influenciado pelo ambiente em que a molécula



**Esquema 8.** Estrutura do composto tieno[2,3-*d*] pirimidina-4-ona.

está inserida. Por exemplo, as 4-pirimidonas aparecem apenas na forma oxo (I) em estado sólido e em soluções polares. Já em fase gasosa e matrizes de gases inertes, as duas formas são encontradas na mesma proporção<sup>58</sup>. Nowak e colaboradores<sup>59</sup> mostraram que é possível, através da radiação ultravioleta, converter a forma oxo (I) na forma hidroxí (II) do composto 4-pirimidona presente em uma matriz inerte (fototautomerismo).

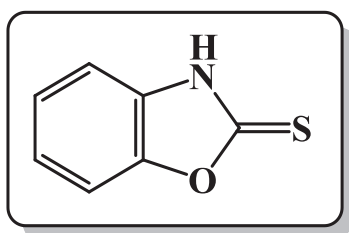


**Esquema 9.** Representação da tautomeria ceto-enólica presente nas pirimidonas. Estrutura do tautômero oxo (I) e do tautômero hidroxí (II) do composto 4-pirimidona.

A química de coordenação para a tieno[2,3-*d*]pirimidina-4-ona (Esquema 8), ainda é inédita na literatura. A diversidade de átomos doadores, em potencial, em sua estrutura, nos chamou a atenção para a investigação de reações da isomeria de ligação frente aos íons pentacianidoferratos(II/III).

#### 1.4 INTERESSE DO GRUPO DE PESQUISA

A investigação da interação do complexo pentacianidoferrato com bases polifuncionais não é inédito em nosso grupo de pesquisa. Foi realizado o estudo entre o ligante 2-mercaptobenzoxazol (bzoxs, Esquema 10) e sua interação com o íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  em solução de MeOH/H<sub>2</sub>O (3:1). Foram utilizadas diversas técnicas para interpretar o modo de coordenação do ligante, além de correlacionar os resultados obtidos experimentalmente com cálculos de modelagem molecular em nível *ab initio*<sup>60,61</sup>.

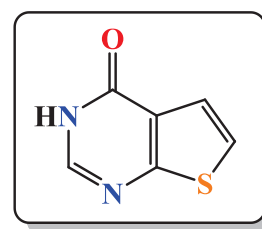


**Esquema 10.** Estrutura do ligante 2-mercaptobenzoxazol (bzoxs).

Neste caso, os pares de elétrons ligantes do átomo de oxigênio participam da ressonância do anel aromático e, assim, não estão disponíveis para formar ligações químicas<sup>62</sup>. Todos os resultados obtidos para esse sistema, mostraram uma ligação preferencial do ligante bzoxs aos íons de ferro(II) e (III) exclusivamente através do átomo de enxofre, sem demonstrar evidências de isomeria de ligação.

O estudo de isomeria de ligação com o íon pentacianidoferrato, ainda é em pequeno número. Além do estudo de fenômenos fundamentais como ligação química, estrutura eletrônica e estabilidade, o tema é interessante pela possibilidade de aplicações em chaves ópticas<sup>45,63</sup> e no desenvolvimento de células solares a bases de corantes fotosensíveis<sup>64,65</sup>. A isomeria de ligação pode, eventualmente, relacionar-se à mudanças de conformação molecular e atuar como gatilho em mecanismos de sinalização para o desenvolvimentos de novos dispositivos moleculares.

Nesse sentido, temos o interesse de contribuir na expansão da investigação do fenômeno de isomeria de ligação com o complexo pentacianidoferrato, utilizando bases polifuncionais ainda não exploradas, como o composto tieno[2,3-*d*]pirimidina-4-ona (Esquema 11), que será chamado de ligante  $L_{N,S}$ . A sua múltipla capacidade de coordenação tem grande potencial para permitir a observação de isômeros de ligação.



**Esquema 11.** Estrutura do ligante  $L_{N,S}$  estudado neste trabalho.



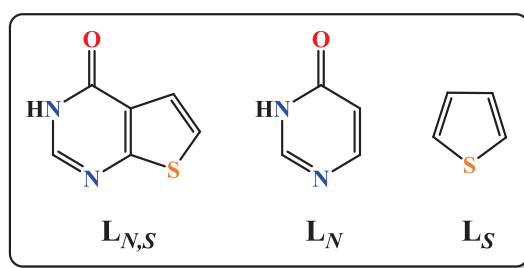
## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

- Preparar e caracterizar pentacianidocomplexos contendo ligantes polifuncionais *N,S,O*-doadores da classe das diazinas;
- Correlacionar as propriedades espectrais e eletroquímicas com o modo de ligação;
- Investigar as estabilidades termodinâmica e cinética dos compostos, bem como as condições que favorecem possíveis eventos de isomeria de ligação.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar e caracterizar os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-/3-}$  por técnicas espectroscópicas (eletrônica e Mössbauer) onde L = ligantes  $L_{N,S}$ ,  $L_N$  ou  $L_S$  (Esquema 12).



**Esquema 12.** Estrutura e abreviações dos ligantes utilizados neste trabalho.

- Estudar o comportamento eletroquímico dos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ .
- Investigar as estabilidades termodinâmica e cinética dos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ .
- Estabelecer os modos de ligação dos ligantes ambidentados e investigar, possíveis fenômenos de isomeria de ligação nos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ .
- Racionalizar os resultados encontrados com o intuito de melhor compreender a seletividade dos íons  $\text{Fe}(\text{II/III})$  frente a bases polifuncionais.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes aminopentacianidoferrato(II) de sódio trihidratado ( $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 3,4-diidro-4-oxotieno [2,3-d]pirimidina ( $\text{L}_{N,S}$  -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}$  - Aldrich<sup>®</sup>), 4(3H)-pirimidona ( $\text{L}_N$  -  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$  - Aldrich<sup>®</sup>), pirazina ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$  - Aldrich<sup>®</sup>), iodeto de metila ( $\text{CH}_3\text{I}$  - Merck<sup>®</sup>), óxido de chumbo(IV) ( $\text{PbO}_2$  - Carlo Erba<sup>®</sup>), perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$  - Aldrich<sup>®</sup>), piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  - Synth<sup>®</sup>), ácido clorídrico ( $\text{HCl}$  - Alphatec<sup>®</sup>), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$  - Synth<sup>®</sup>), hidróxido de potássio ( $\text{KOH}$  - Synth<sup>®</sup>), biftalato de potássio ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$  - Merck<sup>®</sup>), dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - Merck<sup>®</sup>), tetraborato de sódio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - Merck<sup>®</sup>), cloreto de potássio ( $\text{KCl}$  - Merck<sup>®</sup>) e o solvente *N,N*-dimetilformamida ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  - Synth<sup>®</sup>) utilizados nas sínteses e análises durante esta etapa do trabalho, não tiveram a necessidade de um tratamento prévio. O reagente iodeto de metilpirazínio foi preparado a partir da reação do iodeto de metila com a pirazina, ao abrigo de luz e temperatura ambiente<sup>66</sup>. Todas as medidas em solução aquosa foram realizadas em água destilada ( $\text{pH} = 6,30$ ).

#### 3.2 CONDIÇÕES DE ATMOSFERA INERTE

As sínteses dos compostos de ferro(II) foram conduzidas utilizando técnicas de Schlenk, em atmosfera de argônio (grau industrial, White Martins<sup>®</sup>) e vácuo de  $10^{-4}$  Torr.

##### 3.2.1 Argônio

O Argônio foi borbulhado em uma solução de vanádio(II) contendo ácido clorídrico  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  para reter eventuais traços de oxigênio presentes no cilindro. A solução foi mantida sob vazão constante de gás e em contato com zinco amalgamado para sua regeneração.

##### 3.2.2 Amálgama de Zinco

O amálgama de zinco empregado na solução de vanádio(II) foi utilizada na forma granular. A sua preparação consiste no tratamento do zinco metálico granular com ácido clorídrico  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , seguido da adição de cloreto de mercúrio(II) sob agitação constante. A solução é removida e o amálgama é lavado abundantemente com água destilada e acetona.

### 3.3 ANÁLISE INSTRUMENTAL

#### 3.3.1 Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas na Universidade Federal do Paraná – Campus Litoral, com um equipamento Perkin Elmer CHN 2400.

#### 3.3.2 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram registrados no espectrômetro Bio-Rad Excalibur Series, modelo FTS3500GX, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando brometo de potássio (KBr) como meio dispersante.

#### 3.3.3 Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando o Hewlett Packard modelo 8452A de varredura rápida, com cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico na região de 190 nm a 820 nm utilizando uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) como solvente. As análises gaussianas foram realizadas com o programa *Origin 2017*.

#### 3.3.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio ( $^1\text{H}$ -NMR) e Carbono ( $^{13}\text{C}$ -NMR e DEPT-135)

Os espectros de NMR de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135 foram coletados em um espectrômetro BRUKER AC-400 (400 MHz/Departamento de Bioquímica – UFPR) e BRUKER Model DRX (200 MHz), utilizando soluções contendo  $\text{DMSO-d}_6$  como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

#### 3.3.5 Medidas de pH

As medidas de pH foram realizadas em um pHmetro da Digimed, modelo DM-20 (calibrados com tampões 4 e 7) e um pHmetro da Lutron, modelo PH-221 (calibrado com tampões 4, 7 e 10). Em ambos os casos foi utilizando um eletrodo de vidro combinado.

### 3.3.6 Voltametria cíclica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat. Foram utilizados os eletrodos de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra-eletrodo e um fio de prata como o pseudo eletrodo de referência. Os potenciais foram medidos em relação à referência interna  $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  (0,360 V *versus* EPH) a partir de soluções dos complexos em concentração  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , contendo  $\text{NaClO}_4$  ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) como eletrólito suporte.

### 3.3.7 Espectroeletróquímica no UV-Vis

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat acoplado ao espectrômetro Hewlett Packard modelo 8452A. Foi utilizado uma cela de quartzo de camada delgada com 0,1 cm de caminho óptico contendo três eletrodos: um "minigrid" de platina como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um fio de prata como referência. Os espectros eletrônicos foram registrados após a aplicação de potenciais por 30 s em soluções de  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , contendo  $\text{NaClO}_4$  ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

### 3.3.8 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram registrados a 25 °C utilizando uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  com atividade aproximada de 20 mCi, que foi movimentada de acordo com uma onda triangular de velocidade. O equipamento foi calibrado utilizando uma folha de  $\alpha\text{-Fe}$  e as amostras sólidas foram suportadas em cápsulas plexiglass seladas. Os espectros foram ajustados através do programa NORMOS, utilizando-se lorentzianas como linha de absorção. As análises foram realizadas pelo Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### 3.3.9 Cálculos teóricos

Os cálculos de orbitais moleculares (OM) no presente trabalho foram realizados empregando o programa ORCA 4.0.1<sup>67</sup>. Para esse cálculo, a geometria das moléculas foram otimizadas utilizando o funcional PBE0<sup>68,69</sup> com o conjunto de funções de base Def2-TZVP<sup>70</sup> e conjunto auxiliar Def2/J<sup>71</sup> para a aproximação RIJCOSX<sup>72</sup>.

### 3.4 METODOLOGIA

O reagente de partida aminopentacianidoferrato(II) de sódio foi obtido a partir dissolução do nitroprussiato complexo –  $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]$  em solução saturada de amônia resfriada em banho de gelo. O sistema foi mantido sob pressão positiva de amônia gasosa por 4 h, observando a lenta precipitação do produto desejado<sup>73</sup>.

Em todas as análises os complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  foram recém preparados em solução ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF} - 3:1$ ). As soluções dos complexos de ferro(III) foram preparadas por oxidação com  $\text{PbO}_2$  sob atmosfera de argônio. Em procedimento típico será ilustrado a seguir. Os ligantes L foram utilizados em um excesso de 10x em relação ao ferro, para garantir a formação do complexo desejado.

#### 3.4.1 Metodologia para o estudo de Voltametria Cíclica (VC) e Espectroeletroquímica no UV-Vis

Cerca de 6,5 mg ( $2,0 \times 10^{-5}$  mol) do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 1,5 mL de água destilada, sob atmosfera inerte. Logo em seguida, 0,5 mL da solução do ligante em DMF desaerado ( $2,0 \times 10^{-4}$  mol –  $L_{N,S} = 30,4$  mg;  $L_N = 19,2$  mg) foi adicionada à solução do complexo precursor. A solução resultante apresentou coloração amarelada para ambos os complexos e foi transferida para a cela eletroquímica. A força iônica foi de  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  utilizando  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito.

#### 3.4.2 Metodologia para o estudo de cinética de substituição por UV-Vis

Todas as reações foram realizadas a  $20^\circ\text{C}$  utilizando um termostato acoplado ao espectrômetro.

##### 3.4.2.1 Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ onde $\text{L} = L_{N,S}$ ou $L_N$

Cerca de 1,96 mg ( $6,0 \times 10^{-6}$  mol) do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 45,0 mL de água destilada previamente desaerada. Uma solução de coloração amarela foi observada. À esta solução, foi adicionado uma solução desaerada de DMF (15,0 mL) contendo um excesso de 10x do ligante L ( $6,0 \times 10^{-5}$  mol –  $L_{N,S} = 9,10$  mg;  $L_N = 5,80$  mg). A solução final resultante apresentou coloração amarela para ambos os ligantes e foi mantida sob argônio. A força iônica desta solução foi ajustada para  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  utilizando  $\text{NaClO}_4$  como eletrólito.

Diferentes volumes de metilpirazínio (MPz<sup>+</sup>) foram adicionados à alíquotas dessa solução recém preparada de ferro(II). As análises cinéticas foram acompanhadas pelo crescimento da banda em 670 nm por 600 s e 1800 s para os complexos com o ligante L<sub>N,S</sub> e L<sub>N</sub> respectivamente. As curvas obtidas experimentalmente foram ajustadas utilizando o programa *Origin 2017*, segundo as Equações (5) – para o complexo [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>(L<sub>N</sub>)]<sup>3-</sup> e (6) – para o complexo [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>(L<sub>N,S</sub>)]<sup>3-</sup>:

$$A = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty})e^{-kt} \quad (5)$$

$$A = (A_{\infty 1} - A_0)(1 - e^{-k_1 t}) + (A_{\infty 2} - A_0)(1 - e^{-k_2 t}) + A_0 \quad (6)$$

Nessas equações, os termos  $A$ ,  $A_0$  e  $A_{\infty}$  representam a absorbância no tempo  $t$ , inicial e infinito, respectivamente; o termo  $k$  é a constante de velocidade de primeira ordem (s<sup>-1</sup>) e  $t$  é o tempo (s). Na Equação (6), os índices 1 e 2 representam os dois produtos distintos obtidos na reação.

#### 3.4.2.2 Para o complexo [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>5</sub>(L)]<sup>2-</sup> onde L = L<sub>N,S</sub> ou L<sub>N</sub>

Cerca de 8,2 mg (2,5x10<sup>-5</sup> mol) do complexo Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(NH<sub>3</sub>)]·3H<sub>2</sub>O foram dissolvidos em 37,5 mL de água destilada previamente desaerada, utilizando a técnica de Schlenk. À esta solução, foi adicionado um excesso de PbO<sub>2</sub>, para que a oxidação do centro metálico fosse promovida - oxidação foi feita sob argônio. Após 30 minutos, a suspensão foi filtrada ao ar e à esta solução resultante, foi adicionado um excesso de 10x do ligante L<sub>N,S</sub> (2,5x10<sup>-4</sup> mol – 38,0 mg em 12,5 mL de DMF). A solução final foi mantida sob agitação por 1 hora e apresentou coloração esverdeada. A força iônica desta solução foi de 1,0 mol·L<sup>-1</sup> utilizando NaClO<sub>4</sub> como eletrólito.

Para o ligante L<sub>N</sub>, o mesmo procedimento foi utilizado, sendo reagidos cerca de 3,3 mg (1,0x10<sup>-5</sup> mol) do complexo precursor em 15,0 mL de água destilada com 9,6 mg do ligante (1,0x10<sup>-4</sup> mol). A solução final apresentou coloração avermelhada.

Para esses complexos, diferentes volumes de piridina foram adicionadas à solução recém preparada de ferro(III). A cinética dessa reação foi acompanhada com o auxílio de um espectrômetro. Para o complexo contendo o ligante L<sub>N,S</sub> foi analisada a banda em 616 nm por 900 s. O complexo com o ligante L<sub>N</sub> foi acompanhado utilizando a banda em 494 nm

por 48 h. O ajuste da curva foi realizado da mesma forma que descrito para o ferro(II), utilizando a Equação (5).

### 3.4.3 Metodologia para o estudo de Espectroscopia Mössbauer

Os espectros de Mössbauer foram registrados a 25 °C. As amostras, ao final do preparo, foram congeladas e liofilizadas sob vácuo para a retirada de todo o solvente presente na solução. Este procedimento foi adotado para acomodar a amostra no volume do porta-amostra utilizado.

#### 3.4.3.1 Para o complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ e $\text{L}_{\text{N}}$

Em um béquer, foram dissolvidos cerca de 63,1 mg de ácido ascórbico em 30,0 mL de água destilada. Em seguida, 0,116 g ( $3,6 \times 10^{-4}$  mol) do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foram adicionados, gerando uma solução de coloração amarela. À esta solução, foi adicionado uma solução de DMF (10,0 mL) contendo um excesso de 10x do ligante L ( $3,6 \times 10^{-3}$  mol –  $\text{L}_{\text{N,S}} = 0,545$  g;  $\text{L}_{\text{N}} = 0,344$  g), obtendo uma solução final de coloração amarela para ambos os ligantes. Esta solução foi transferida para um frasco e congelada em nitrogênio líquido para posterior liofilização da amostra.

A presença do ácido ascórbico nessa etapa foi para proporcionar um meio redutor, uma vez que não foi possível preparar essas amostras em atmosfera inerte.

#### 3.4.3.2 Para o complexo de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ onde $\text{L} = \text{L}_{\text{N,S}}$ e $\text{L}_{\text{N}}$

Em um béquer, foram dissolvidos cerca 0,116 g ( $3,6 \times 10^{-4}$  mol) do complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 30,0 mL de água destilada e em seguida, foram adicionados excesso de  $\text{PbO}_2$  para a oxidação do centro de ferro(II). Esta solução foi agitada durante 20 minutos e em seguida, a solução foi filtrada para a retirada do sólido preto em suspensão, gerando uma solução de coloração amarela. À esta solução, foi adicionado uma solução de DMF (10,0 mL) contendo um excesso de 10x do ligante L ( $3,6 \times 10^{-3}$  mol –  $\text{L}_{\text{N,S}} = 0,545$  g;  $\text{L}_{\text{N}} = 0,344$  g), obtendo uma solução final de coloração verde para o ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$  e vermelha para o ligante  $\text{L}_{\text{N}}$ . Esta solução foi transferida para um frasco e congelada em nitrogênio líquido para posterior liofilização da amostra.



### 3.4.4 Metodologia para a determinação do pKa dos ligantes

Os valores de pKa dos ligantes  $L_{N,S}$  e  $L_N$  foram determinadas através de duas técnicas:

#### 3.4.4.1 Titulação potenciométrica

Foram tituladas soluções aquosas de  $\sim 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dos ligantes, utilizando soluções de  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaOH e HCl para o controle do pH. Foi plotado um gráfico de pH *versus* volume de base adicionado.

O valor de pKa do composto foi calculado através da equação de Henderson-Hasselbalch<sup>74</sup> (Equação (7)), onde [HL] e [L<sup>-</sup>] são as concentrações das espécies não ionizadas e ionizadas.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \quad (7)$$

Nas curvas obtidas (pH vs Volume), o ponto de inflexão é a região onde se observa a maior variação de pH com a adição do titulante. O método da segunda derivada permite dizer o valor exato de titulante adicionado para atingir o ponto final da titulação. Quando o volume de titulante neutralizar metade dos grupamentos protonados do ligante, a relação  $[\text{L}^-]/[\text{HL}] = 1$ , e a Equação (7) se resume a  $\text{pH} = \text{pK}_a$ . Logo, o valor de pKa é numericamente igual ao pH da solução, na metade do volume necessário para atingir o ponto final.

#### 3.4.4.2 Titulação espectrofotométrica

Foram tituladas soluções aquosas de  $\sim 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , utilizando soluções concentradas de HCl e KOH ( $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) para o controle do pH. A elevada concentração dessas soluções teve como objetivo minimizar a diluição da amostra.

O valor de pKa também foi calculada através da Equação (7). Essa equação pode ser expressa em função da absorvância<sup>73,75,76</sup>, como mostra a Equação (8), onde  $A_{\text{HL}}$  é a absorvância da espécie protonada,  $A_{\text{L}}$  da espécie desprotonada e  $A$ , a absorvância da mistura:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{(A_{\text{HL}} - A)}{(A - A_{\text{L}})} \quad (8)$$

A curva do gráfico de pH vs  $\log[L^-]/[HL]$  dá uma reta, cujo o coeficiente linear é numericamente igual ao valor de pKa dos ligantes. As curvas obtidas experimentalmente foram ajustadas utilizando o programa *Origin 2017*.

Para essa metodologia, os ligantes foram dissolvidos em água (para valores de pH baixos) e em soluções tampão de pH 7,0 e 9,0, que foram preparadas através das seguintes combinações:

– Tampão 7,0 → 50,0 mL de solução de dihidrogenofosfato de potássio ( $KH_2PO_4$ )  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e 29,1 mL de hidróxido de potássio ( $KOH$ )  $0,1030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

– Tampão 9,0 → 50,0 mL de solução de bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ )  $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e 4,6 mL de ácido clorídrico ( $HCl$ )  $0,1047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

*\*As soluções de hidróxido de potássio e ácido clorídrico foram padronizadas utilizando biftalato de potássio ( $C_8H_5O_4K$  – padrão primário) e hidróxido de potássio ( $KOH$  – padrão secundário) respectivamente.*

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

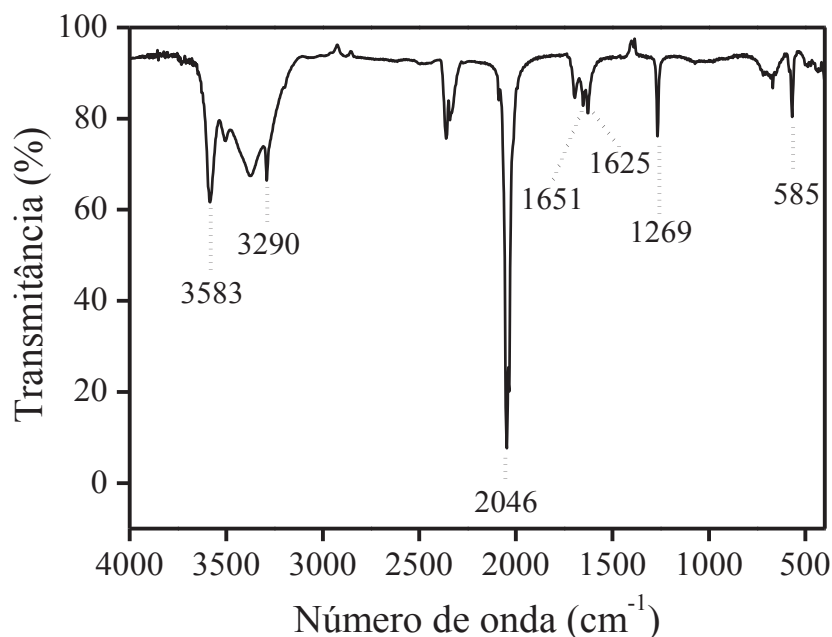
#### 4.1.1 Análise Elementar

Através da técnica de análise elementar, foi possível caracterizar o composto e o resultado mostra que há uma concordância satisfatória entre os valores experimentais e calculados.

Calculado (experimental): C = 18,42 (17,84); H = 2,76 (2,80); N = 25,77 (24,86).

#### 4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

O complexo  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi analisado por FTIR, utilizando KBr como meio dispersante. O espectro obtido está apresentado na Figura 1.



**Figura 1.** Espectro de FTIR do complexo precursor  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$  analisado em pastilha de KBr.

Na Tabela 1 estão expressas as atribuições das principais bandas do espectro vibracional do composto. Dentre elas, é possível observar na região acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  bandas características dos estiramentos  $\nu(\text{N-H})$  do grupamento amônia, além da banda

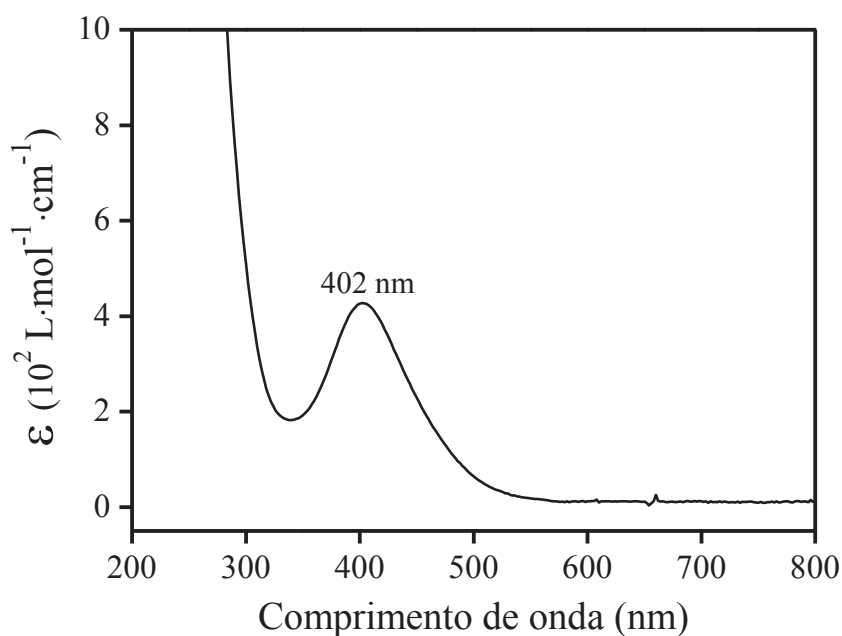
intensa em  $2046\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ , típicas em complexos pentacianidoferratos.

**Tabela 1.** Atribuição das principais bandas do complexo precursor  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição das bandas
Literatura <sup>66</sup>	Neste trabalho	
3576	3583	$\nu_{\text{as}}(\text{N}-\text{H})$
3257	3290	$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$
2038	2046	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1648	1651	$\delta_{\text{as}}(\text{H}-\text{N}-\text{H})$
1620	1625	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$
1265	1269	$\delta_{\text{s}}(\text{H}-\text{N}-\text{H})$
567	585	$\delta(\text{Fe}-\text{CN})$

#### 4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A análise por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível foi realizada em solução aquosa, utilizando a concentração de  $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Figura 2.** Espectro eletrônico da mistura entre os complexos  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  em solução aquosa.

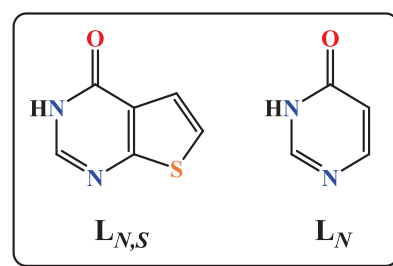
O complexo de simetria  $C_{4v}$ , apresenta uma banda na região do visível em 402 nm, atribuída à transição  $d-d$   $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$  (Figura 2) com um valor de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) equivalente à  $4,27 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , e está de acordo com os dados da literatura ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 4,50 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>77-79</sup>. Também é possível observar neste mesmo espectro, um ombro na região de 450 nm, atribuído ao complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  ( $\lambda = 444 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 6,60 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )<sup>52,80,81</sup>

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$

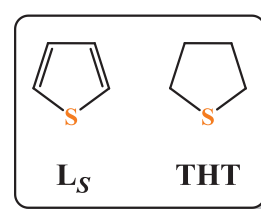
A substituição do ligante  $\text{NH}_3$  nos complexos pentacianidoferratos pode gerar compostos muito higroscópicos de aspecto oleoso e difíceis de serem isolados. Desta forma, a prática comum utilizada na literatura é gerar e estudar os complexos em solução na presença de excesso do heteroligante.

Neste trabalho, os complexos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica, espectroscopia mössbauer, voltametria cíclica, espectroeletroquímica na região do UV-Vis e por estudo cinético com o objetivo de caracterizar os processos de isomerização e de dissociação do heteroligante.

Para auxiliar na investigação do modo de ligação do ligante  $L_{N,S}$  com os íons de ferro(II) e ferro(III) foi utilizado um ligante com uma grande semelhança estrutural ao ligante  $L_{N,S}$  – o ligante  $L_N$  (Esquema 13). O estudo com ligantes que contêm apenas o enxofre como átomo doador em sua estrutura ( $L_S$  e THT - Esquema 14) também foram explorados, mas demonstraram ser bases de lewis muito fracas frente aos pentacianidoferratos.



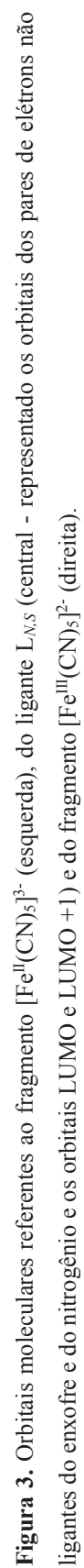
**Esquema 13.** Estrutura dos ligantes  $L_{N,S}$  e  $L_N$ .



**Esquema 14.** Estruturas dos ligantes  $L_S$  e THT, tentativamente utilizados neste trabalho como 'sondas' para enxofre nas análises.

##### 4.2.1 Orbitais moleculares

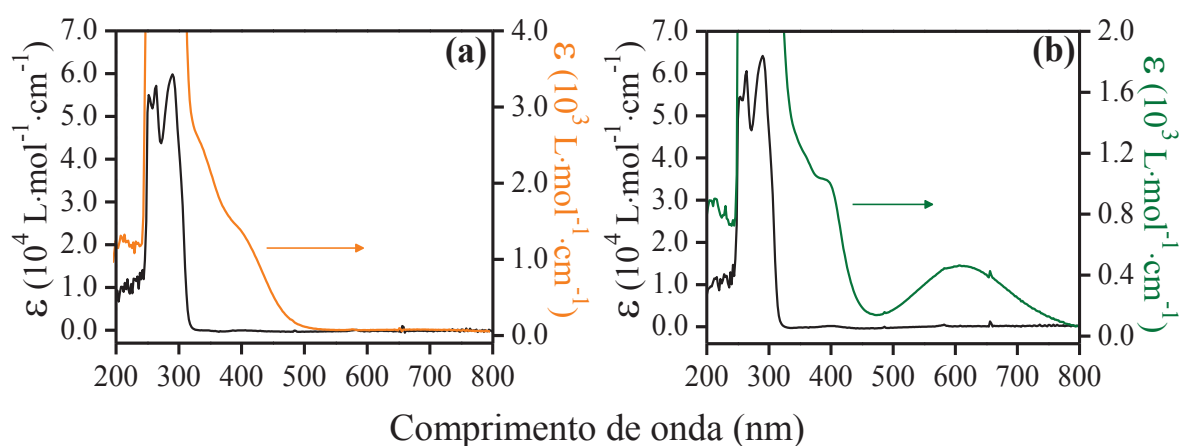
O cálculo das energias dos orbitais moleculares foi realizado para o ligante  $L_{N,S}$ , assim como para os fragmentos dos complexos de ferro(II)/(III), como mostra a Figura 3.



O OM contendo o átomo de enxofre é 1,768 eV mais negativo que o OM do nitrogênio imínico. Observa-se que os orbitais do centro de ferro(II) tem energias maiores (menos negativas) que os orbitais moleculares dos ligantes, e isso mostra que possivelmente, o átomo de nitrogênio, que tem energia mais próxima ao íon de ferro(II), estaria mais disponível para atuar como átomo doador do ligante  $L_{N,S}$ . Com a oxidação do centro metálico e consequente estabilização dos orbitais do metal, a preferência pelo átomo de enxofre pode prevalecer. Assim, essa análise, ainda que não exaustiva, suporta a possibilidade de evidência de isomeria de ligação associada à mudança do estado de oxidação do íon de ferro. Evidências experimentais tornam-se necessárias para uma conclusão definitiva. Apesar de ser um átomo doador em potencial, os átomos de nitrogênio e oxigênio de grupos amidas, em geral, tem pouca capacidade de coordenação a íons metálicos.

#### 4.2.2 Espectroscopia eletrônica

Os compostos de ferro com o ligante  $L_{N,S}$  foram analisados por espectroscopia de absorção no UV-Vis em uma mistura de  $H_2O/DMF$  (3:1) e apresentaram colorações distintas, sendo amarelo para o complexo de ferro(II) e verde para o complexo de ferro(III).



**Figura 4.** Espectros eletrônicos dos complexos  $[Fe^{II}(CN)_5(L_{N,S})]^{3-}$  (a) e  $[Fe^{III}(CN)_5(L_{N,S})]^{2-}$  utilizando  $PbO_2$  como oxidante (b) na mistura de solventes  $H_2O/DMF$  (3:1).

É possível observar na Figura 4a um ombro na região de 400 nm, que foi atribuída tentativamente à transição d-d,  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)^{81}$ . Outra banda observada nesse espectro é a banda na região de 340 nm, tentativamente atribuída a uma transferência de carga do tipo  $d\pi(Fe^{II}) \rightarrow L_{N,S}$ . As bandas abaixo da região de 340 nm são atribuídas às transições internas

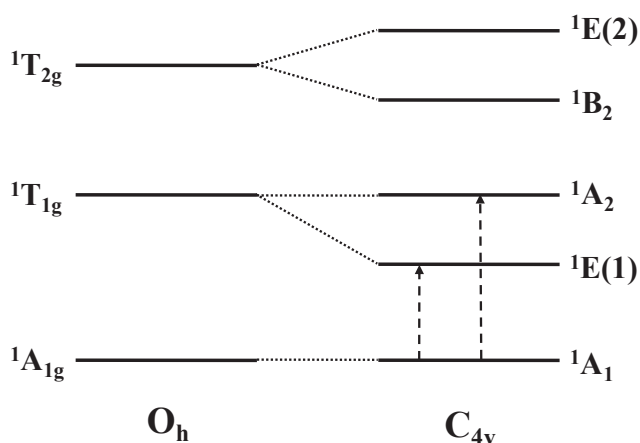
do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante  $L_{N,S}$ . As bandas referentes à transferência de carga do tipo  $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow p\pi(\text{CN})$  são relatadas na literatura<sup>52,76,82,83</sup> na região abaixo de 250 nm e não são observadas no espectro da Figura 4, devido a janela de absorção do solvente utilizado nas análises.

A discussão sobre o espectro do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{2-}$  será apresentada juntamente com a análise de espectroeletrólítica no item 4.2.6

#### 4.2.3 Cálculo dos parâmetros de campo cristalino

Com o intuito de estimar qual é o átomo do ligante  $L_{N,S}$  que se coordena ao íon de ferro no seu estado reduzido, foi feita uma análise comparativa dos parâmetros de campo cristalino com outros pentacianido-complexos análogos de ferro(II), baixo spin e simetria  $C_{4v}$  que contenham átomos -N, -O, -S doadores.

Em um complexo octaédrico, como por exemplo o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , a substituição de um dos ligantes cianetos por um ligante L, faz com que haja uma redução na simetria de  $O_h$  para  $C_{4v}$  e isso ocasiona no desdobramento dos termos  $^1A_{1g}$ ,  $^1T_{1g}$  e  $^1T_{2g}$ , como pode ser visto no Esquema 15.



**Esquema 15.** Desdobramento dos termos espectroscópicos com a quebra de simetria de  $O_h$  para  $C_{4v}$ , na troca de um dos ligantes cianetos do complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  por um ligante  $L$ <sup>84</sup>.

A transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  no íon  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  tem sua energia igual à  $31,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e é expressa pelo equacionamento abaixo, sendo C, o parâmetro de repulsão intereletrônica de Racah<sup>84</sup>:



$$E(^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}) = 10D_qO_h - C \quad (9)$$

A energia das duas primeiras transições para a simetria  $C_{4v}$  partindo do seu estado fundamental  $^1A_1$  está mostrada abaixo, sendo que apenas a transição  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$  é permitida por simetria<sup>49</sup>.

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1)) = 10D_qC_{4v} - (35/4)D_t - C \quad (10)$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) = 10D_qC_{4v} - C \quad (11)$$

A diferença de energia dessas transições refletem no grau de distorção do campo cristalino. Logo,  $E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) - E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1)) = (35/4)D_t$ .

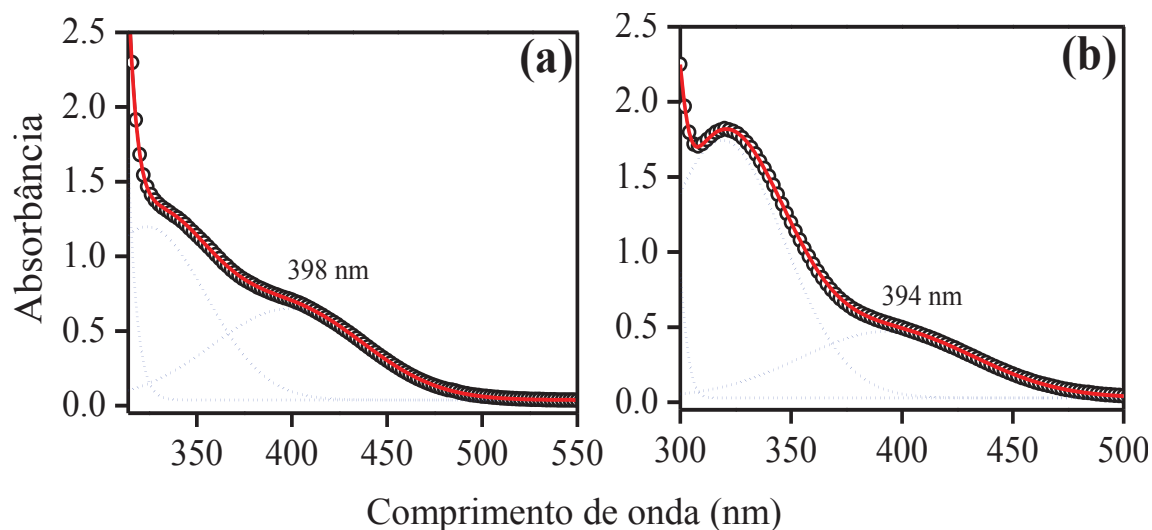
As energias das transições d-d são expressas em função dos parâmetros  $D_t$  e  $D_q$  que são característicos de um ligante. Wentworth e Piper<sup>84</sup> mostraram a relação entre os dois parâmetros, que para o caso dos pentacianidoferratos pode ser expressa da seguinte maneira:

$$D_t = 2/7(D_qCN - D_qL) \quad (12)$$

Os valores de  $D_t$  e  $D_qL$  do ligante estudado são calculados quando a energia das transições  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  e  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ , bem como o valor do  $D_qCN$  ( $3,22 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>81</sup>, são conhecidos. Porém, a energia da transição  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  não é conhecida nos pentacianidoferratos. Aproximando-se o valor de  $10D_qC_{4v} - C$  ao encontrado nos hexacianoferratos, a energia da transição  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  seria a mesma da transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  do complexo octaédrico.

Entretanto, Wentworth e Piper<sup>84</sup> demonstraram que os cálculos realizados considerando essa aproximação, nem sempre trazem bons resultados e mostraram que o valor de  $D_t$  é melhor calculado, considerando-se a energia da transição  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  como a média entre o valor da energia da transição  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$  e  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$ .

Para o caso dos complexos de ferro(II) contendo os ligantes  $L_{N,S}$  e  $L_N$ , a energia da transição  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$  foi obtida através da decomposição do espectro em gaussianas como mostra a Figura 5.



**Figura 5.** Análise gaussiana (···) do espectro eletrônico dos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N},\text{S}})]^{3-}$  (a) e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N}})]^{3-}$  (b). Espectro teórico (—) e experimental (○).  $R^2 = 0,9999$  para ambos os complexos.

A Tabela 2 traz os valores das energias obtidas para os complexos  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N},\text{S}})]^{3-}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N}})]^{3-}$  para o cálculo dos parâmetros  $D_t$  e  $D_qL$  através das equações (10)–(12).

**Tabela 2.** Valores das energias (em  $\text{cm}^{-1}$ ) das transições, para o cálculo dos valores de  $D_t$  e  $D_qL$ .

Transição	Energia ( $\text{L}_{\text{N},\text{S}}$ )	Energia ( $\text{L}_{\text{N}}$ )
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}(1)$	$25,13 \times 10^3$	$25,38 \times 10^3$
$^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}^{\text{a}}$	$31,00 \times 10^3$	$31,00 \times 10^3$
$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{A}_2^{\text{b}}$	$28,07 \times 10^3$	$28,19 \times 10^3$

<sup>a</sup>Valor da transição para o complexo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

<sup>b</sup>Valor médio entre as energias  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}(1)$  e  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$

A partir dos valores da Tabela 2, os valores de  $D_t$  e  $D_qL$  foram estimados como  $0,336 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $2,04 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, para o ligante  $\text{L}_{\text{N},\text{S}}$  e  $0,321 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $2,10 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, para o ligante  $\text{L}_{\text{N}}$ . A Tabela 3 traz os valores de  $D_t$  e  $D_qL$  para outros ligantes -N, -S doadores.

**Tabela 3.** Valores de  $D_t$  e  $D_{qL}$  para diferentes ligantes.

Ligante	Átomo Doador	$E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1))$ (nm)	$E(^1A_1 \rightarrow ^1E(1))$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$D_t$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	$D_{qL}$ ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )	Ref
$\text{NO}^+$	N	264	37,88	-0,393	4,60	81,85
dmso	S	352	28,41	0,149	2,70	81
$\text{MPz}^+$	N	380	26,34	0,267	2,28	81
Imid	N	383	26,11	0,285	2,22	85
bzox	N	388	25,77	0,299	2,17	61
1,4-tx	S	390	25,64	0,306	2,15	85
dms	S	395	25,32	0,326	2,08	85
$\text{NH}_3$	N	396	25,25	0,329	2,07	81
bzoxs	S	420	23,81	0,411	1,78	61
$L_{N,S}$	?	<b>398</b>	<b>25,13</b>	<b>0,336</b>	<b>2,04</b>	*
$L_N$	N	<b>394</b>	<b>25,38</b>	<b>0,321</b>	<b>2,10</b>	*

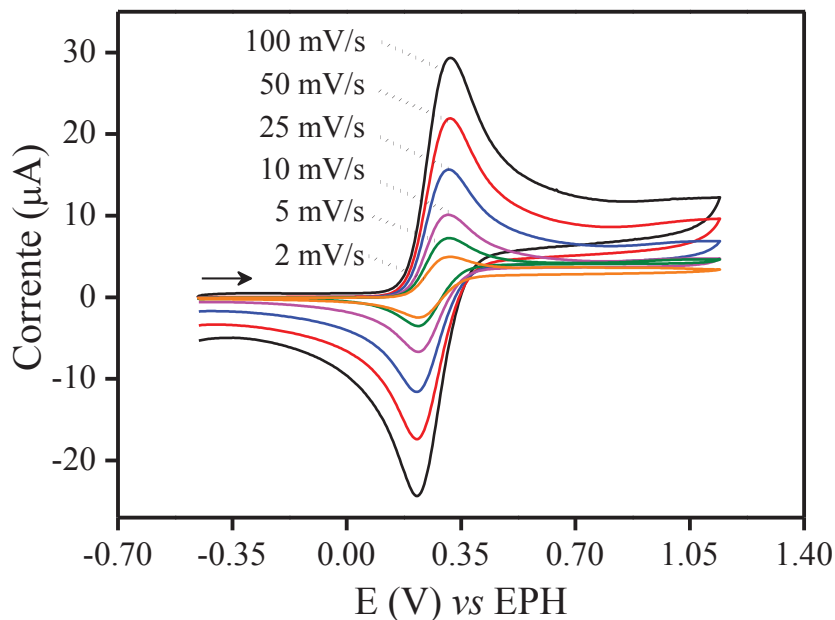
dmso = dimetilsulfóxido;  $\text{Mpz}^+$  = íon metilpirazínio; bzox = benzoxazol; 1,4-tx = 1,4-tioxano; dms = dimetilsulfeto; bzoxs = 2-mercaptobenzoxazol; \*Neste trabalho.

Os valores observados dos parâmetros de campo cristalino ( $D_t$  e  $D_{qL}$ ) para ligantes *S*- e *N*- são muito próximos e não há uma tendência clara que permita distinguir os modos de coordenação nos compostos apresentados na Tabela 3. Os valores estimados para o sistema de interesse (contendo o ligante  $L_{N,S}$ ) estão próximos dos valores apresentados para os ligantes contendo enxofre como átomo doador, mas ao mesmo tempo, estão próximos dos parâmetros obtidos para o ligante  $L_N$ , que possui uma estrutura bastante semelhante ao ligante  $L_{N,S}$  e apresenta nitrogênio como átomo doador. Portanto essa análise não se mostrou conclusiva na determinação do átomo doador para ferro(II).

#### 4.2.4 Voltametria Cíclica dos complexos $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ onde $L = L_{N,S}$ ou $L_N$

A dinâmica dos processos eletroquímicos dos complexos de ferro foi investigada através da técnica de Voltametria Cíclica para detectar possíveis evidências de reações de isomerização acopladas à mudança do estado de oxidação do íon de ferro. As medidas foram feitas em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) na presença de  $\text{NaClO}_4$   $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  e excesso de 10 vezes do ligante  $L$  para favorecer a conversão do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  no complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$  e minimizar a dissociação. Na janela de varredura em que foi realizado o experimento, o ligante  $L_{N,S}$  não apresenta nenhum processo redox.

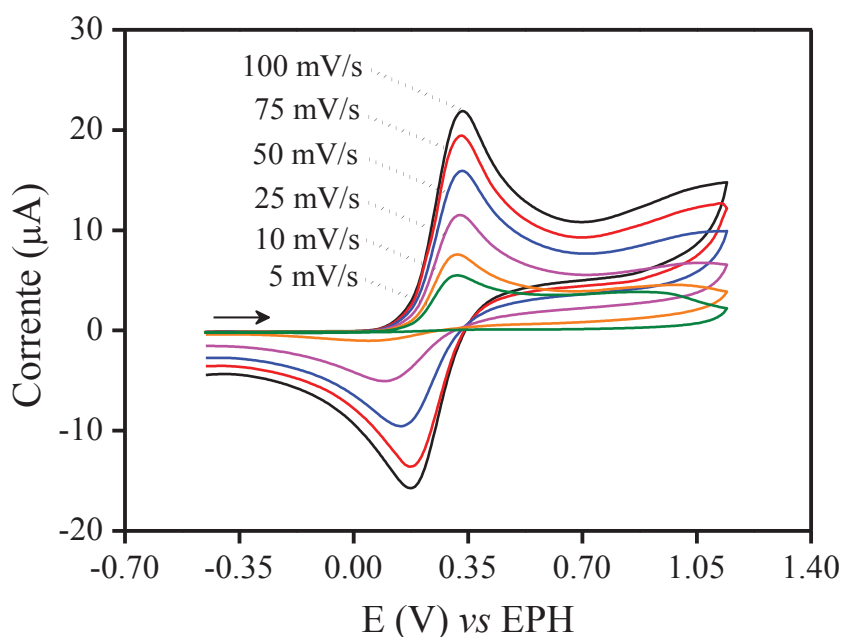
Inicialmente, o complexo com o ligante  $L_N$  foi analisado por voltametria cíclica, como mostra a Figura 6.



**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos do composto  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{3-/2-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) em diferentes velocidades de varredura, tendo como início a varredura anódica.  $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

Em todas as velocidades de varredura (2 a 100 mV/s) foi observado um par de ondas reversíveis com  $E_{1/2} = 0,268 \text{ V vs EPH}$ , referente à transferência de elétrons monoeletrônica  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{III}} + e^-$ , o que é condizente com uma única espécie em solução: o isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\kappa\text{N}$ .

Para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$  os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura estão mostrados na Figura 7.



**Figura 7.** Voltamogramas cíclicos do composto  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) em diferentes velocidades de varredura, tendo como início a varredura anódica.  $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

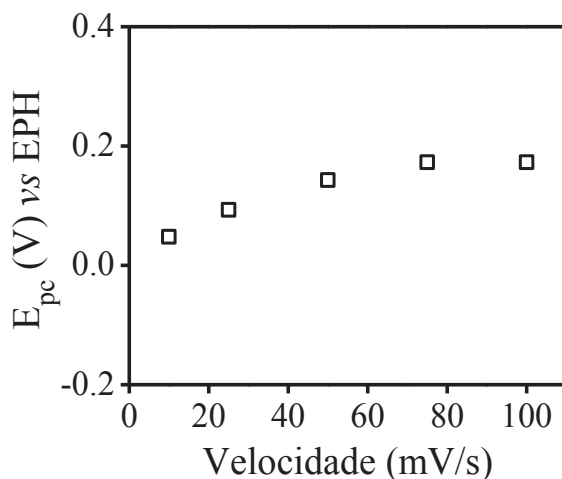
Na Figura 7, em maiores velocidades de varredura, é observado um pico predominante anódico de característica reversível com  $E_{1/2} = 0,253 \text{ V vs EPH}$ . Este valor de potencial de meia onda se apresenta bastante próximo ao encontrado para o complexo com o ligante  $\text{L}_\text{N}$  e, considerando a grande semelhança estrutural entre esses ligantes, este pico predominante pode ser atribuído à oxidação reversível do isômero  $\kappa\text{N}$  com o ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$ . O voltamograma mostra ainda uma elevação da corrente anódica próxima a 1,0 V, quando comparado ao da Figura 6, além de um comportamento progressivamente mais irreversível a medida que a velocidade de varredura diminui.

A Tabela 4 traz os valores de potenciais de pico anódico e catódico ( $E_{\text{pa}}$  e  $E_{\text{pc}}$ ), potenciais de meia onda aparentes ( $E_{1/2}$ ), diferença de potencial de pico ( $\Delta E_{\text{p}}$ ), corrente de pico anódico e catódico ( $I_{\text{pa}}$  e  $I_{\text{pc}}$ ) e a razão entre as correntes de pico ( $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ ), para as velocidades de varredura utilizadas na obtenção dos voltamogramas do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  e do padrão  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (na velocidade de 100 mV/s).

**Tabela 4.** Parâmetros eletroquímicos para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  nas diferentes velocidades de varredura e para o padrão  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  na velocidade de 100 mV/s.

Velocidade (mV/s)	$E_{\text{pa}}$ (V vs EPH)	$E_{\text{pc}}$ (V vs EPH)	$E_{1/2}$ (V vs EPH)	$\Delta E_{\text{p}}$ (V vs EPH)	$I_{\text{pa}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_{\text{pc}}$ ( $\mu\text{A}$ )	$ I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} $
100	0,333	0,173	0,253	0,160	21,89	-15,74	1,39
75	0,328	0,173	0,251	0,155	19,44	-13,59	1,43
50	0,333	0,143	0,238	0,190	15,93	-9,55	1,69
25	0,328	0,093	0,211	0,235	11,52	-5,05	2,28
10	0,318	0,048	0,183	0,270	7,58	-1,03	7,36
5	0,318	-	-	-	5,50	-	-
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,333	0,223	0,278	0,110	58,72	-38,50	1,53

Os valores de  $\Delta E_{\text{p}}$  e de  $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$  para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  mostram claramente o aumento da irreversibilidade em baixas velocidades de varredura. Porém, cabe observar que os valores de  $\Delta E_{\text{p}}$  e de  $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$  na velocidade de 100 mV/s para o padrão ( $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) na mesma velocidade de varredura, igualmente fogem daqueles esperados para uma transferência monoelétrica rigorosamente reversível ( $\Delta E_{\text{p}} = 59,0$  mV e  $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}} = 1$ ).



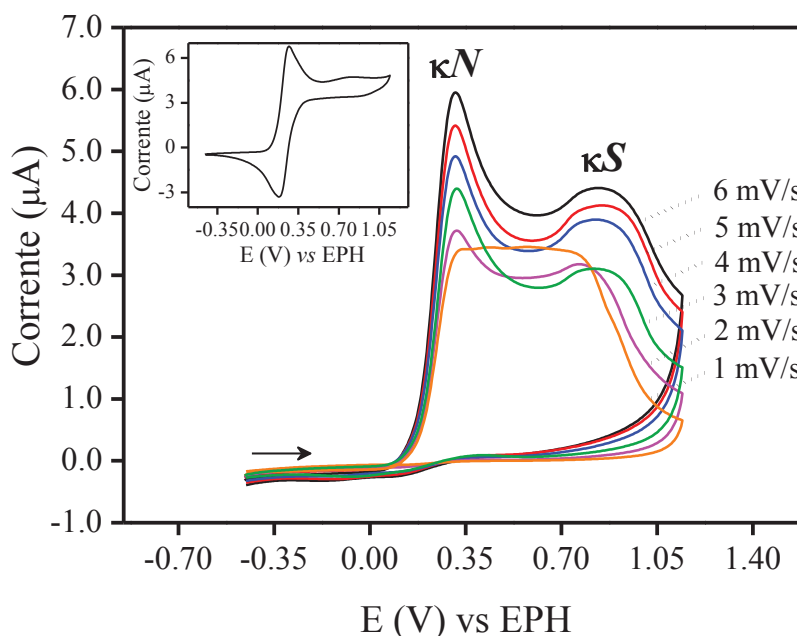
**Figura 8.** Gráfico de  $E_{\text{pc}}$  vs velocidade de varredura como teste para a reversibilidade redox do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$ .

Shain e Nicholson<sup>86</sup> estipularam alguns critérios para investigar a reversibilidade de um sistema redox. Dentre eles, o potencial de pico deve ser independente da velocidade de varredura do sistema. No gráfico de potencial de pico catódico ( $E_{\text{pc}}$ ) versus a velocidade de varredura (Figura 8) é possível observar, mais uma vez, que a transferência eletrônica tende à irreversibilidade em baixas velocidades de varredura.

Desta forma, quando analisamos os voltamogramas do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  em velocidades ainda mais baixas de varredura (Figura 9), é observado um aumento relativo muito significativo da corrente próximo a 1,0 V vs EPH, indicando a presença de uma segunda espécie em solução. O surgimento desse segundo processo de oxidação no voltamograma, suporta a hipótese de formação de um isômero que,

quando oxidado mostra-se bastante estável deixando o sistema irreversível na escala de tempo da voltametria. Esse segundo pico foi atribuído ao isômero  $\kappa S$ . Destaca-se que a intensidade relativa da onda atribuída ao isômero  $\kappa S$  aumenta em relação ao isômero  $\kappa N$  a medida que a velocidade de varredura diminui.

O gráfico em segundo plano da Figura 9 mostra o voltamograma obtido para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-/2-}$  ( $E_{1/2} = 0,225 \text{ V vs EPH}$ ) na velocidade de varredura de  $5 \text{ mV/s}$ . Observando o voltamograma, descarta-se a possibilidade de dissociação do ligante  $L_{N,S}$  no complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(L_{N,S})]^{3-/2-}$ , uma vez que o complexo precursor possui um comportamento reversível em baixas velocidade de varredura, diferente do apresentado pelo complexo.



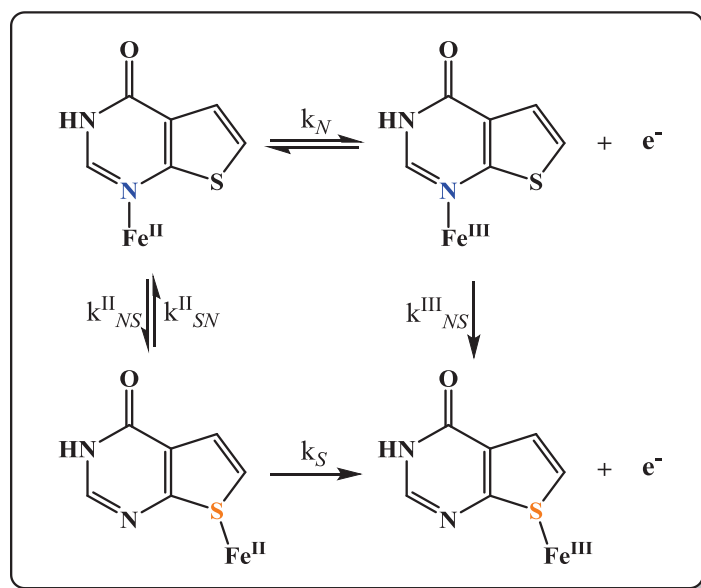
**Figura 9.** Voltamogramas cíclicos do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(L_{N,S})]^{2-/3-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) em velocidades de 1 a  $6 \text{ mV/s}$  com início na varredura anódica.  $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ). Nesta faixa de velocidades, os voltamogramas exibem dois processos anódicos irreversíveis, ao contrário do comportamento reversível em velocidades maiores, mostrado na Figura 7. O gráfico em segundo plano mostra o voltamograma do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-/2-}$  na velocidade de varredura de  $5 \text{ mV/s}$ .

Portanto, o comportamento eletroquímico geral, observado entre 1 e  $100 \text{ mV/s}$  na Figura 7 e na Figura 9, sugere que em maiores velocidades de varredura, a oxidação do isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  em  $\text{Fe}^{\text{III}}-\kappa N$  é rápida e próxima da reversibilidade, não dando tempo para a conversão significativa ao isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$  ( $k_N \gg k_{NS}^{\text{II}}$ , Esquema 16). Desta maneira, a

espécie  $\kappa N$  predomina em solução e é detectada na escala de tempo da voltametria, justificando a presença de um par de ondas majoritário na Figura 7.

Em baixas velocidades (Figura 9), os dois isômeros são detectados. Neste caso é possível identificar os dois isômeros em equilíbrio químico, mostrando a isomerização parcial de  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  em  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$  ( $k_{NS}^{\text{II}}$ , Esquema 16), o que explica a presença do segundo pico anódico em  $\sim 0,85 \text{ V vs EPH}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II/III}}-\kappa S$ . Além disso, a oxidação do isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  leva a um segundo evento de isomerização ( $k_{NS}^{\text{III}}$ , Esquema 16) gerando o isômero  $\text{Fe}^{\text{III}}-\kappa S$ , que é bastante estável e não mostra processos de redução na janela catódica permitida pelo solvente, justificando desta forma, a irreversibilidade do sistema na escala de tempo da técnica.

O Esquema 16 mostra um resumo da proposta de isomeria de ligação acoplada à reatividade redox do sistema.

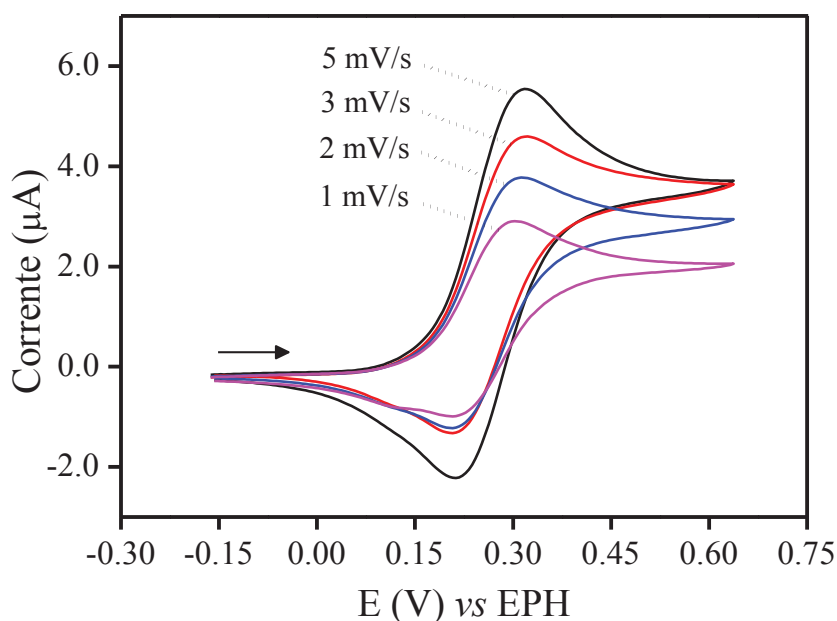


**Esquema 16.** Interpretação tentativa do comportamento redox do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ . Como a isomerização é lenta ( $k_N \gg k_{NS}^{\text{II}}$ ) observa-se um voltamograma típico reversível em maiores velocidades de varredura devido ao processo redox do isômero  $\text{Fe}^{\text{II/III}}-\kappa N$ . Em baixas velocidades de varredura, há tempo para a isomerização parcial de  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  em  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$  ( $k_{NS}^{\text{II}}$ ) e os dois isômeros são detectados na varredura anódica.

Para complementar a investigação dos processos redox do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$  em baixas velocidades (1 a 5 mV/s), a varredura anódica foi revertida em torno de 0,6 V vs EPH, logo após a oxidação do isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$ , como mostra a Figura 10. O resultado mostra que nesta faixa de velocidade e de potenciais, a transferência de

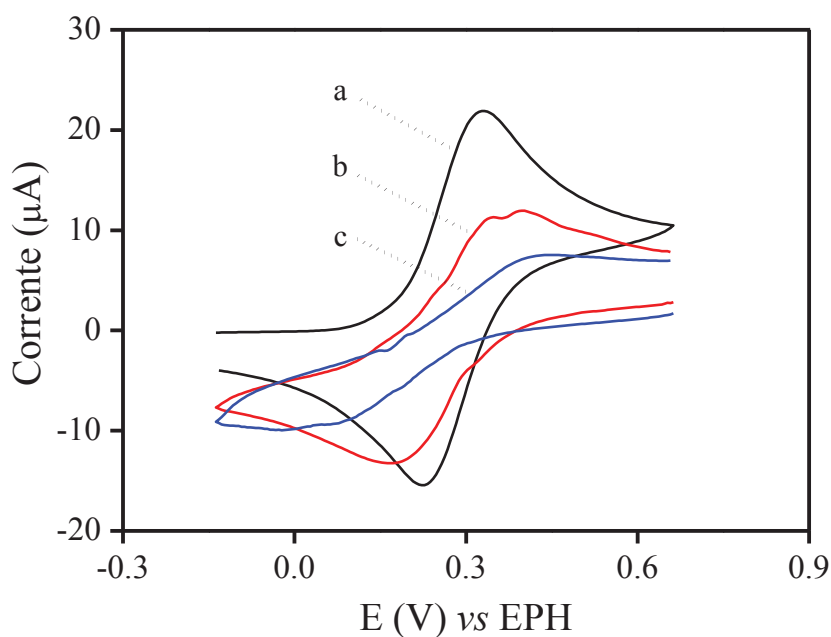


elétrons (representada pela constante  $k_N$  no Esquema 16) é rápida e reversível, ao contrário do comportamento exibido na Figura 9. Como a janela de potenciais é menor, observa-se o sinal catódico referente à etapa de redução  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{N} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}\text{-}\kappa\text{N}$ . Essa etapa não foi observada nas condições da Figura 9, porque a janela de potenciais era maior, dando tempo para a conversão das espécies  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{N}$  em  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{S}$ . Sendo assim, a concentração do isômero  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{N}$  era muito baixa para ser detectada, justificando a ausência do seu sinal de redução.



**Figura 10.** Voltamogramas cíclicos do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) em baixas velocidades de varredura com início na varredura anódica.  $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

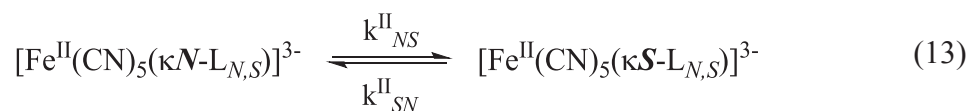
Em varreduras com sentido inicial catódico, o perfil do voltamograma depende do tempo de repouso sob potencial inicial aplicado. Isso pode ser observado na Figura 11. Após 5 minutos sob potencial de partida de  $+0,663 \text{ V vs EPH}$ , ainda é possível observar com clareza o sinal catódico, com  $E_{\text{pc}} = 0,168 \text{ V}$  (Figura 11b). A intensidade do sinal diminui consideravelmente após a aplicação do potencial de partida por 10 minutos, na mesma velocidade de varredura –  $100 \text{ mV/s}$ . Esse comportamento mostra que com o aumento do tempo de repouso inicial sob potencial aplicado, a concentração das espécies  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{N}$  aumenta e favorece a isomerização  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{N} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{S}$ . Como o isômero  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}\kappa\text{S}$  é estável e não é eletroativo na janela de trabalho, a intensidade de resposta diminui.



**Figura 11.** Voltamogramas cíclicos do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) na velocidade de 100 mV/s. Em (a) com início da varredura anódica. Em (b) e (c) com início na varredura catódica após 5 e 10 minutos sob potencial aplicado de +0,663 V vs EPH.  $I = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

#### 4.2.5 Estabilidades Termodinâmica ( $K^{\text{II}}_{\text{NS}}$ ) e Cinética ( $k^{\text{II}}_{\text{NS}}$ e $k^{\text{II}}_{\text{SN}}$ ) do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-}$

O formalismo de Shain e Nicholson<sup>86</sup> foi aplicado aos dois picos anódicos encontrados nos voltamogramas da Figura 9 para calcular as constantes cinéticas ( $k^{\text{II}}_{\text{NS}}$  e  $k^{\text{II}}_{\text{SN}}$ ) e termodinâmica ( $K^{\text{II}}_{\text{NS}} = k^{\text{II}}_{\text{NS}}/k^{\text{II}}_{\text{SN}}$ ) de isomerização do complexo de ferro(II) contendo o ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$  segundo a equação (13).



De acordo com Shain e Nicholson<sup>86</sup>, para o caso de uma transferência eletrônica acoplada a uma reação química (isomerização) reversível, a relação entre as constantes cinéticas ( $k^{\text{II}}_{\text{NS}}$  e  $k^{\text{II}}_{\text{SN}}$ ), a constante  $K^{\text{II}}_{\text{NS}}$  e as intensidades dos picos no voltamograma cíclico ( $i_a$  e  $i_k$ ) é dada pela equação (14).

$$\frac{i_d}{i_k} = 1,02 + \frac{0,471}{K_{NS}^{II}} \left[ \frac{a}{k_{NS}^{II} + k_{SN}^{II}} \right]^{1/2} \quad (14)$$

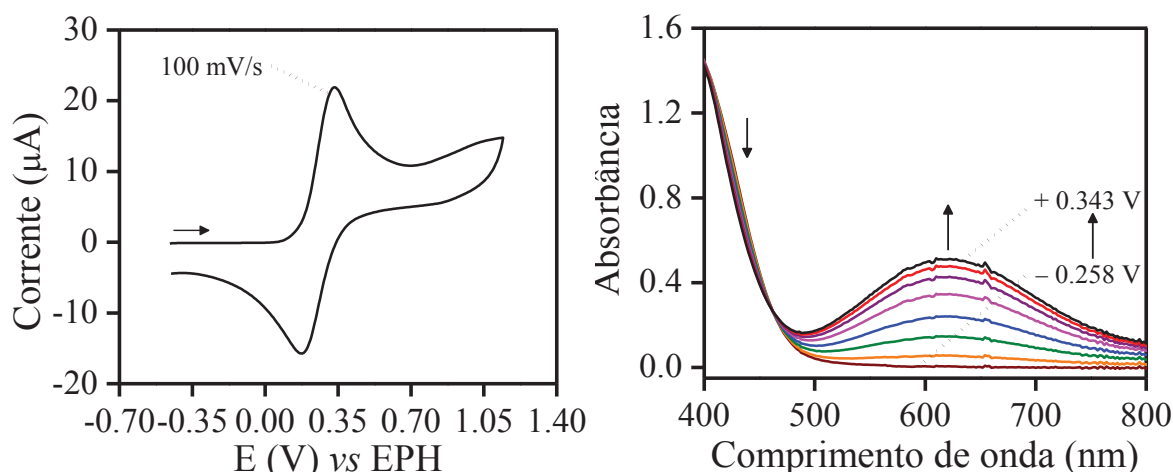
Onde  $i_d$  (corrente difusional na condição de reversibilidade do processo de transferência de elétrons) foi calculada de acordo com o item A3.3 do APÊNDICE C; e  $i_k$  (a corrente de pico na condição de irreversibilidade causada pela influência da reação de isomerização no processo eletroquímico – condição observada na Figura 9) foi medida em velocidades de varredura abaixo de 10 mV/s.

A constante  $K_{NS}^{II} = 0,76$  foi determinada pela razão de intensidades dos picos de oxidação dos dois isômeros na Figura 9 e os valores de  $i_d$  e  $i_k$  encontram-se no APÊNDICE C. O valor de constante termodinâmica ( $K_{NS}^{II}$ ) encontrada para esse sistema não é exata, uma vez que seria necessário se fazer a decomposição dos voltamogramas para encontrar os valores exatos de corrente de pico de cada isômero.

Os valores calculados, segundo a Equação (14), para as constantes cinéticas de isomerização,  $k_{NS}^{II}$  e  $k_{SN}^{II}$  foram de  $5,82 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  e  $7,56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  respectivamente e o valor de  $K_{NS}^{II}$  indica que os isômeros  $\text{Fe}^{II}\text{-}\kappa\text{N}$  e  $\text{Fe}^{II}\text{-}\kappa\text{S}$  possuem estabilidades parecidas, com ligeira predominância (~30%) do isômero  $\text{Fe}^{II}\text{-}\kappa\text{N}$ . Esses valores serão importantes para avaliarmos o mecanismo de isomerização (dissociativo ou intramolecular) presente no sistema, mas antes disso, precisamos determinar a velocidade de dissociação do ligante  $L_{N,S}$  como será descrito no item 4.2.7.

#### 4.2.6 Espectroeletroquímica UV-Vis aplicado ao sistema $[\text{Fe}^{II/III}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$

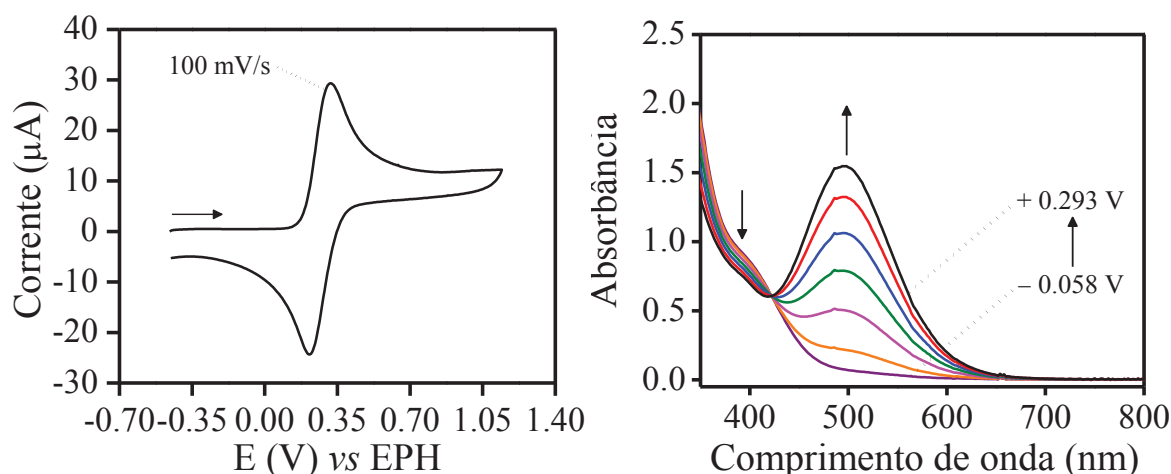
A Figura 12 mostra o voltamograma cíclico do complexo  $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-}$  com velocidade de varredura de 100 mV/s e a variação espectral que acompanhou o aumento progressivo do potencial químico aplicado ao eletrodo de trabalho na faixa de -0,258 V a +0,343 V vs EPH.



**Figura 12.** Voltamograma do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) na velocidade de 100 mV/s (esquerda). Espectro eletrônico na região do visível do complexo submetido à diferentes potenciais (direita). Eletrólito suporte:  $\text{NaClO}_4$  0,5 mol·L<sup>-1</sup>.

Quando foram aplicados os potenciais, foi possível observar o aparecimento de uma banda em 616 nm, que foi atribuída à transferência de carga do ligante para metal  $p\pi(\text{S}) \rightarrow d\pi(\text{Fe}^{\text{III}})$  baseado na semelhança com outros pentacianido-complexos já descritos na literatura<sup>87,88</sup>: 5-mercaptop-1-metiltetrazol – 700 nm; 2-mercaptop-1,2,4-triazol – 693 nm; mercapto succinato – 683 nm; 2-mercaptop tiazolina – 660 nm; 2-mercaptop-4-metil pirimidina – 618 nm. Essa semelhança é um forte indício para a coordenação do ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$  ao centro metálico de ferro(III) através do átomo de enxofre. Ao mesmo tempo, foi possível observar a diminuição da absorbância na região de 420 nm – onde observa-se a transição de campo ligante  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{E}(1)$  do complexo reduzido. Este comportamento é coerente com a oxidação do íon de ferro(II).

O complexo coordenado ao ligante  $\text{L}_{\text{N}}$  também foi analisado por espectroeletrólítica, como mostra a Figura 13.

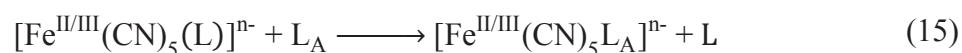


**Figura 13.** Voltamograma do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{3-/2-}$  em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) na velocidade de 100 mV/s (esquerda). Espectro eletrônico na região do visível do complexo submetido a diferentes potenciais (direita). Eletrólito suporte:  $\text{NaClO}_4$   $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Neste espectro foi observado o surgimento de uma banda em 494 nm à medida que o potencial aplicado ao sistema aumentava, coerente com a formação do complexo oxidado. Esta banda foi atribuída a uma transferência de carga do ligante para o metal do tipo  $p\pi(\text{N}) \rightarrow d\pi(\text{Fe}^{\text{III}})$  como observado em complexos  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]$  contendo ligantes nitrogenados<sup>89</sup>: 4-aminopiridina – 560 nm; 2-metil imidazol – 505 nm; benzimidazol – 505 nm; hipoxantina – 500 nm; 1,2-dimetil imidazol – 500 nm; histamina – 487 nm. Além disso, foi observada a diminuição da intensidade da banda em 396 nm – indicando a oxidação do centro metálico. É importante observar que não há nenhuma evidência de surgimento de bandas na região de 616 nm (banda observada no espectro do ligante  $\text{L}_{N,S}$ ), mostrando mais uma vez a provável coordenação do centro de ferro(III) ao átomo de enxofre no ligante  $\text{L}_{N,S}$ .

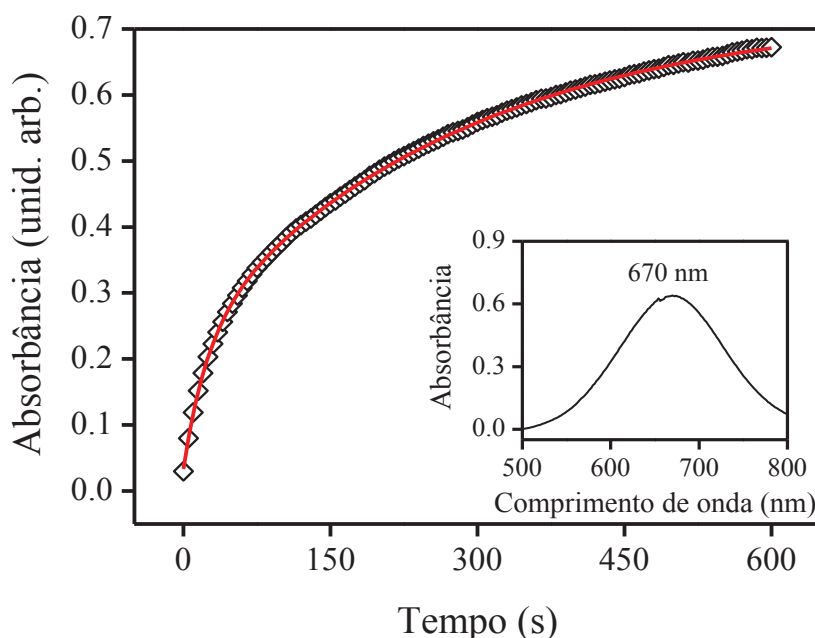
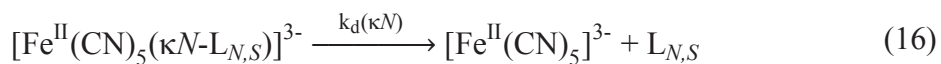
#### 4.2.7 Cinética de substituição do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-/2-}$ por UV-Vis

As velocidade de dissociação do ligante  $\text{L}_{N,S}$  nos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ , foram determinadas pelo estudo da cinética de substituição de ligantes monitorada pela espectroscopia de UV-Vis. Foram utilizados o íon *N*-metilpirazínio ( $\text{MPz}^+$ ) e a piridina como ligantes de ataque ( $\text{L}_A$ ) para os centros de ferro(II) e (III) respectivamente, por formarem produtos estáveis e de fácil caracterização. A cinética de substituição ocorre, de maneira geral, segundo a reação:

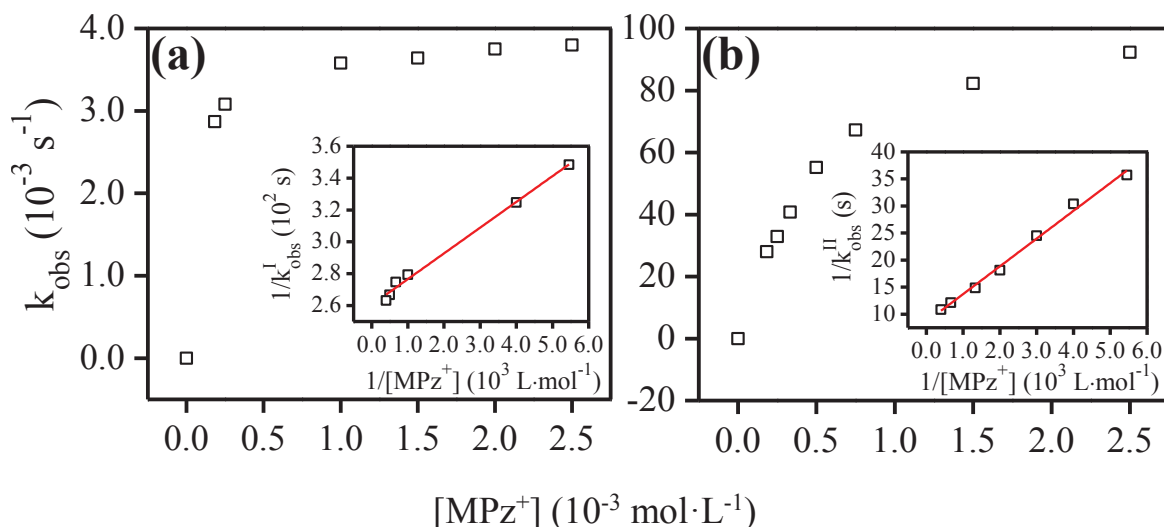


Nessa análise, os espectros foram obtidos na mistura de H<sub>2</sub>O/DMF (3:1) e força iônica de 1,0 mol·L<sup>-1</sup>. Foram monitorados o crescimento da banda em 670 nm, em razão da substituição do ligante L<sub>N,S</sub> pelo íon MPz<sup>+</sup> no complexo [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>(L<sub>N,S</sub>)]<sup>2-</sup> (Figura 14) e o decaimento da banda em 616 nm para a reação de substituição no complexo de ferro(III), [Fe<sup>III</sup>(CN)<sub>5</sub>(L<sub>N,S</sub>)]<sup>2-</sup> na presença de excesso de piridina (Figura 16(a)).

Para o complexo [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>(L<sub>N,S</sub>)]<sup>3-</sup>, por apresentar concentrações significativas dos dois isômeros em solução ( $\kappa N$  e  $\kappa S$ , como observado no item 4.2.5.), as curvas cinéticas de substituição foram ajustadas considerando-se o seguinte mecanismo, cuja sua dedução está descrita no ANEXO 4:



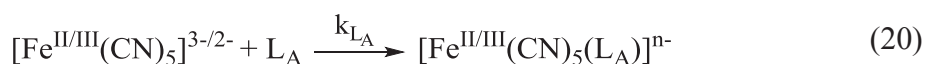
**Figura 14.** Curva cinética para o complexo [Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>(L<sub>N,S</sub>)]<sup>3-</sup> na concentração 1,0x10<sup>-4</sup> mol·L<sup>-1</sup> na mistura H<sub>2</sub>O/DMF (3:1) e força iônica de 1,0 mol·L<sup>-1</sup> (NaClO<sub>4</sub>), utilizando MPz<sup>+</sup> como ligantes de ataque em diferentes concentrações. O gráfico em segundo plano mostra a banda monitorada.



**Figura 15.** Curvas de saturação do complexo de ferro(II) em função da concentração do ligante de ataque junto com seu gráfico de duplo recíproco (segundo plano) para os dois isômeros ( $\kappa N$  e  $\kappa S$ ). Nos gráficos acima estão apresentados os valores de (a)  $k_{\text{obs}}^I$  e (b)  $k_{\text{obs}}^{II}$ .

Os valores de constante de dissociação obtidos através dos gráficos da Figura 15, foram de  $k_{\text{obs}}^I = 3,84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{\text{obs}}^{II} = 1,16 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Neste caso, são calculados dois valores de  $k_d$  que são atribuídos à saída do ligante quando coordenado pelo átomo de nitrogênio ( $k_d(\kappa N)$ ) e enxofre ( $k_d(\kappa S)$ ), que neste momento, ainda não podem ser atribuídos ao seu respectivo isômero. Para isso, a cinética de substituição de ferro(II) com o ligante  $L_N$  torna-se necessária para a interpretação desses valores e será discutido a seguir junto com os demais complexos estudados neste trabalho.

Para os complexos  $[\text{Fe}^{II/III}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{2-}$  e  $[\text{Fe}^{II/III}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{3-/2-}$ , as reações de substituição seguem o seguinte mecanismo, sendo  $L_A$  o ligante ataque (a dedução da lei de velocidade para esse mecanismo dissociativo está disponível no ANEXO 5):



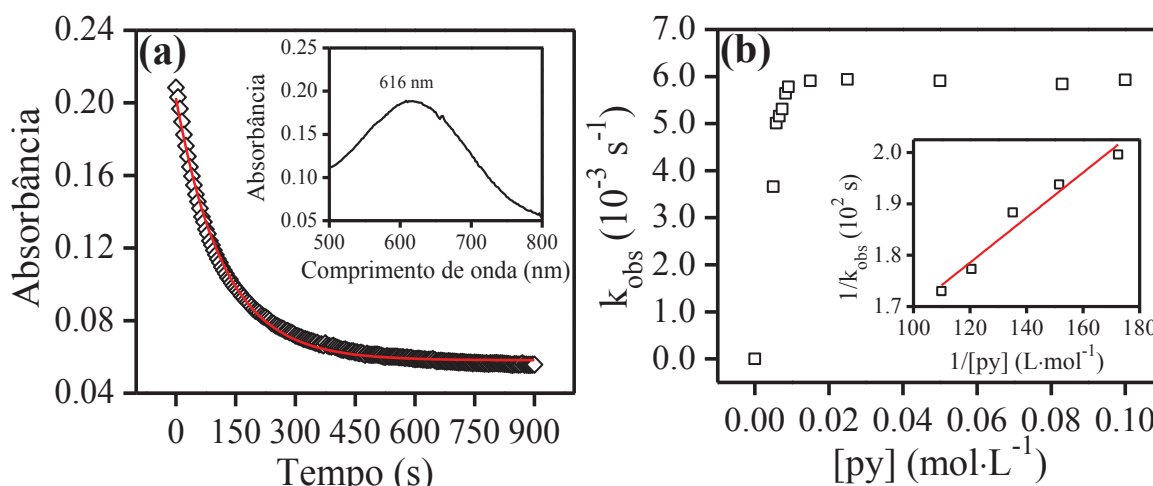
A constante observada de velocidade para a reação de substituição pode ser expressa da seguinte maneira:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{L}_A} k_{\text{d}} [\text{L}_A]}{k_{\text{f}} [\text{L}] + k_{\text{L}_A} [\text{L}_A]} \quad (21)$$

A expressão acima pode ser reescrita de forma que o seu inverso nos fornece a Equação (22), onde coeficiente linear do gráfico de  $1/k_{\text{obs}}$  vs  $1/[\text{L}_A]$ , fornece o valor de  $1/k_{\text{d}}$ :

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{k_{\text{f}} [\text{L}]}{k_{\text{L}_A} k_{\text{d}} [\text{L}_A]} + \frac{1}{k_{\text{d}}} \quad (22)$$

A Figura 16 mostra o decaimento da banda em 616 nm do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N},\text{S}})]^{3-}$  na presença de piridina.



**Figura 16.** Curva cinética para o complexo (a)  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N},\text{S}})]^{3-}$  na concentração  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  na mistura  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) e força iônica de  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ), utilizando py como ligantes de ataque em diferentes concentrações. O gráfico em segundo plano mostra a banda monitorada. O gráfico (b) mostra a curva de saturação do complexos de ferro(III) em função da concentração do ligante de ataque junto com seu gráfico de duplo recíproco (segundo plano).

Os valores de  $k_{\text{d}}$  obtidos para as reações de substituição nos complexos de ferro(II/III) com o ligante  $\text{L}_{\text{N},\text{S}}$  e  $\text{L}_{\text{N}}$  estão apresentados na Tabela 5.

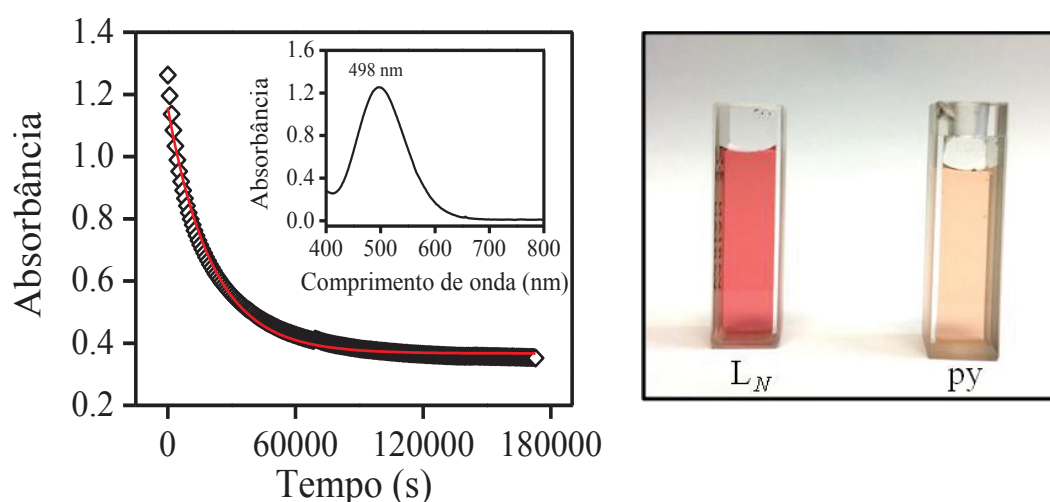


**Tabela 5.** Valores de  $k_d$  ( $s^{-1}$ ) para os ligantes  $L_{N,S}$  e  $L_N$  em pentacianidoferratos(II/III) utilizando  $MPz^+$  e py como ligantes de ataque. Força iônica de  $1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  e  $T = 20^\circ C$ .

Ligante	Fe <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup>
$L_{N,S}$	$1,16 \times 10^{-1} / 3,84 \times 10^{-3}$	$7,94 \times 10^{-3}$
$L_N$	$2,37 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-5*}$

\*valor de  $k_{obs}$ ; ver discussão abaixo.

A cinética de substituição do ligante  $L_N$  com o complexo de ferro(III) foi realizada em uma única concentração de ligante de ataque, pois a reação de substituição demonstrou ser muito lenta (Figura 17). A reação foi monitorada por 48 horas a  $20^\circ C$  utilizando  $20 \mu L$  de piridina (razão  $[py]/[Fe] = 166$ ). Na condição de concentração elevada do ligante de ataque utilizada, o valor limite de  $k_{obs}$  tende à constante de dissociação,  $k_d$ .



**Figura 17.** Curva cinética para o complexo  $[Fe^{III}(CN)_5(L_N)]^{2-}$  em  $H_2O/DMF$  (3:1) à  $20^\circ C$  na concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  e força iônica de  $1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  ( $NaClO_4$ ), utilizando  $20 \mu L$  de piridina. O gráfico em segundo plano mostra a banda monitorada do complexo, na região de 494 nm. À esquerda uma fotografia da coloração do complexo inicial, e após a substituição por piridina.

O  $k_{obs}$  obtido para o ferro(III) nesse experimento foi comparado ao  $k_{obs}$  do ligante  $L_{N,S}$  nas mesmas condições (razão  $[py]/[Fe] = 166$ ). Os valores obtidos foram de  $3,34 \times 10^{-5}$  e  $5,84 \times 10^{-3} s^{-1}$  para o ligante  $L_N$  e  $L_{N,S}$  respectivamente, sendo o valor de  $k_{obs}$  do ligante  $L_{N,S}$  aproximadamente 180 vezes maior que o do ligante  $L_N$  sugerindo, mais uma vez, que o íon de ferro(III) não está coordenado ao átomo de nitrogênio do ligante  $L_{N,S}$ .

Para os complexos de ferro(II) com o ligante  $L_{N,S}$ , dois valores de  $k_d$  foram obtidos e relacionados aos dois isômeros presentes em solução. Comparando-se esses valores com o valor de  $k_d$  obtido para o ligante  $L_N$  (Tabela 5), e considerando sua semelhança estrutural com o ligante  $L_{N,S}$ , podemos atribuir o valor de  $k_d = 3,84 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ao isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$ , enquanto que o valor de  $k_d = 1,16 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  foi atribuído ao isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$ .

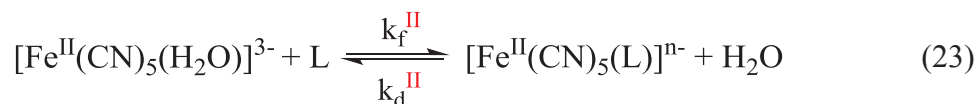
O mecanismo de isomerização para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L_{N,S})]^{3-}$  foi avaliado, a partir dos seus valores de constantes de dissociação – calculados anteriormente – e isomerização (item 4.2.5). Os valores dessas constantes encontram-se na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores de constantes de dissociação e isomerização para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L_{N,S})]^{3-}$

Constante	Isômero $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$	Isômero $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$
<b>Dissociação (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b> <b>(<math>k_d^{\text{II}}</math>)</b>	$3,84 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^{-1}$
<b>Isomerização (<math>\text{s}^{-1}</math>)</b> <b>(<math>k^{\text{II}}_{NS}</math> ou <math>k^{\text{II}}_{SN}</math>)</b>	$5,82 \times 10^{-2}$	$7,56 \times 10^{-2}$

Para o isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$ , o valor de constante de dissociação é  $\sim 15$  vezes menor que a da constante de isomerização ( $k_d^{\text{II}} < k^{\text{II}}_{NS}$ ), indicando assim, que o provável mecanismo de isomerização para esse isômero é intramolecular. Já o para o isômero  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S$ , a sua constante de dissociação é  $\sim 1,5$  vezes *maior* que sua constante de isomerização ( $k_d^{\text{II}} > k^{\text{II}}_{NS}$ ), mostrando que o mecanismo de isomerização  $\text{Fe}^{\text{II}}-\kappa S \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}-\kappa N$  é dissociativo.

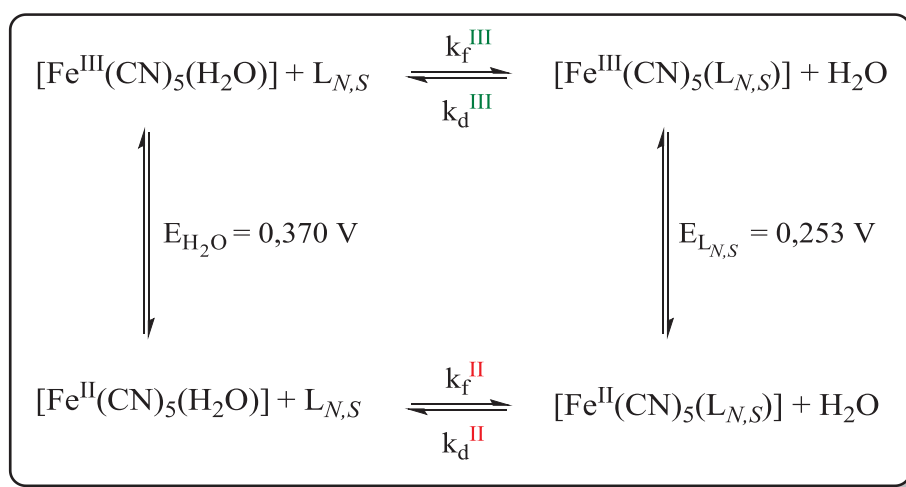
#### 4.2.8 Construção do ciclo termodinâmico



Considerando a reação acima e sabendo-se que as velocidades de formação ( $k_f^{\text{II}}$ ) dos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{3-}$  são praticamente independentes da natureza do ligante de entrada (L), o que é esperado para um mecanismo  $S_N1$  limitante, calculou-se um valor médio da constante cinética de formação para o complexo de ferro(II) ( $k_f^{\text{II}} = 340 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) a partir de valores de  $k_f^{\text{II}}$  encontrados na literatura para ligantes neutros na mesma força iônica.

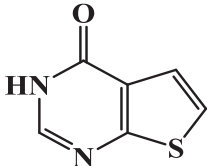
Os valores de  $k_f^{\text{II}}$  (em  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e  $L$  utilizados para os cálculos foram: 196 (isonicotinamida)<sup>90</sup>, 300 (pirazina)<sup>90</sup>, 354 (4-picolina)<sup>42</sup>, 365 (piridina)<sup>41</sup> e 473 (3-acetilpiridina)<sup>91</sup>. A constante termodinâmica de estabilidade  $K_f^{\text{II}}$  foi calculada pela razão  $k_f^{\text{II}}/k_d^{\text{II}}$  das reações de formação e dissociação.

O ciclo termodinâmico foi completado pelo cálculo de  $K_f^{\text{III}} = K_f^{\text{II}} \{ \exp[nF/RT(E_{1/2}(\text{L}_{N,S}) - E_{1/2}(\text{H}_2\text{O}))] \}^{-1}$  através das medidas dos potenciais eletroquímicos, sendo  $F = 9,65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e  $T = 293,15 \text{ K}$ .



**Esquema 17.** Ciclo termodinâmico para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$  considerando suas constantes cinéticas e seus potenciais.




















**Tabela 7.** Valores de constantes cinéticas e termodinâmicas para os complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-/2-}$ .

	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-}$			$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{2-}$		
	$k_f^{\text{II}}$ ( $\text{L}/\text{mol}\cdot\text{s}$ )	$k_d^{\text{II}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$K_f^{\text{II}}$ ( $\text{L}/\text{mol}$ )	$k_f^{\text{III}}$ ( $\text{L}/\text{mol}\cdot\text{s}$ )	$k_d^{\text{III}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$K_f^{\text{III}}$ ( $\text{L}/\text{mol}$ )
	$3,40 \times 10^2$	$5,20 \times 10^{-2}$	$6,54 \times 10^3$	$5,31 \times 10^3$	$7,94 \times 10^{-3}$	$6,72 \times 10^5$

<sup>a</sup>valor de " $k_{\text{obs}}$ " médio (calculado por média ponderada) relativo aos dois isômeros encontrados em solução, considerando o valor de constante termodinâmica de isomerização ( $K_{\text{I}NS}$ ).

Os resultados para o ligante  $\text{L}_{N,S}$  são similares aos resultados já descritos na literatura para outros ligantes:  $K_f^{\text{II}}$  ( $10^2 - 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e  $K_f^{\text{III}}$  ( $10^{-2} - 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), como mostram os dados da Tabela 8, que está dividida em três grupos que se diferem na concentração de eletrólito ( $\mu = 1,0 \text{ mol/L}$ ;  $0,5 \text{ mol/L}$  e  $0,1 \text{ mol/L}$  nesta ordem).

**Tabela 8.** Dados cinéticos e termodinâmicos para complexos  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-/2-}$ . Os resultados estão em ordem decrescente dos potenciais de redução,  $E_L$ . Os três grupos diferem-se na concentração de eletrólito ( $\mu = 1,0 \text{ mol/L}$ ;  $0,5 \text{ mol/L}$  e  $0,1 \text{ mol/L}$  nesta ordem).

Ligante	Grupo doador	$\text{pK}_a$	$k_f^{\text{II}}$	$k_d^{\text{II}}$	$K_f^{\text{II}}$	$k_f^{\text{III}}$	$k_d^{\text{III}}$	$K_f^{\text{III}}$	$E_L$	Ref
1 	S=O	-	240	$7,50 \times 10^{-5}$	$3,20 \times 10^6$	$9,30 \times 10^{-7}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$3,70 \times 10^{-2}$	850	41
2 	C=N	0,6	300	$4,20 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^5$	-	-	$1,70 \times 10^3$	550	41
3 	C=N	3,7	196	$7,30 \times 10^{-4}$	$4,04 \times 10^5$	-	-	$5,20 \times 10^3$	500	41
4 	C=N	5,3	365	$1,10 \times 10^{-3}$	$3,32 \times 10^5$	$1,40 \times 10^{-1}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$9,40 \times 10^3$	470	41
5 	C=N	6,1	354	$1,15 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^5$	-	-	-	450	41
6 $L_N$	C=N	<b>1,6</b>	<b>340</b>	<b><math>2,37 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>1,43 \times 10^5</math></b>	<b><math>2,44 \times 10^2</math></b>	<b><math>3,34 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>7,30 \times 10^6</math></b>	<b>268</b>	*
7 $L_{N,S}$	-	<b>1,6</b>	<b>340</b>	<b><math>5,20 \times 10^{-2}</math></b>	<b><math>6,54 \times 10^3</math></b>	<b><math>5,31 \times 10^3</math></b>	<b><math>7,94 \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>6,72 \times 10^5</math></b>	<b>253</b>	*
8 	C=S	5,1	290	$3,70 \times 10^{-4}$	$7,84 \times 10^5$	$3,90 \times 10^6$	$4,50 \times 10^{-3}$	$8,60 \times 10^8$	190	60
9 	C=N	-	473	$8,60 \times 10^{-4}$	$5,50 \times 10^5$	-	-	-	-	91
10 	C=N	0,6	380	$4,22 \times 10^{-4}$	$9,00 \times 10^5$	-	-	$1,77 \times 10^3$	550	75
11 	C=N	3,7	296	$7,30 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^5$	-	-	$5,20 \times 10^3$	500	75
12 	C=N	5,3	365	$1,11 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^5$	-	-	$9,40 \times 10^3$	470	75
13 	C=N	6,1	360	$1,16 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^5$	-	-	$2,90 \times 10^4$	450	75
14 	C=N	6,1	233	$4,80 \times 10^{-4}$	$4,85 \times 10^5$	-	-	-	-	37
15 	C=N	1,3	340	$1,33 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^5$	-	-	$5,00 \times 10^3$	550	92
16 	C=N	-	285	$6,01 \times 10^{-4}$	$4,74 \times 10^5$	-	-	$1,79 \times 10^3$	536	76
17 	C=N	-	498	$9,50 \times 10^{-4}$	$5,24 \times 10^5$	-	-	$2,04 \times 10^3$	530	76
18 	C=S	-	460	$2,70 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^5$	-	-	$4,60 \times 10^2$	520	82
19 	C=N	2,5	457	$2,58 \times 10^{-3}$	$1,77 \times 10^5$	-	-	$1,10 \times 10^4$	460	92
20 	C=S	-	271	$2,84 \times 10^{-3}$	$9,70 \times 10^4$	-	-	$2,70 \times 10^4$	405	82
21 	C=N	6,1	315	$5,30 \times 10^{-4}$	$5,94 \times 10^5$	-	-	$1,10 \times 10^6$	355	37

Ligantes: 1 = dimetilsulfóxido; 2, 10 = pirazina; 3, 11 = isonicotinamida; 4, 12 = piridina; 5, 13 = 4-picolina; 8 = 2-mercaptobenzoxazol; 9 = 3-acetilpiridina; 14, 21 = histidina; 15 = pirimidina; 16 = 4-piridina carboniloxima; 17 = 4-acetilpiridina; 18 = ditiooxamida; 19 = purina; 20 = tioacetamida.

Unidades:  $k_f$  ( $\text{L/mol} \cdot \text{s}^{-1}$ );  $k_d$  ( $\text{s}^{-1}$ );  $K$  ( $\text{L/mol}$ );  $E$  ( $\text{mV vs EPH}$ ).

A força relativa da ligação Fe-L poderia, à princípio, ser relacionada com a basicidade de L como sugerido por van Eldik e colaboradores<sup>93</sup>. No entanto, valores de  $\text{pK}_a$

representam somente a parte  $\sigma$  das interações metal-ligante e os dados da Tabela 8 mostram que as constantes de dissociação ( $k_d^{\text{II}}$ ) não são muito sensíveis a grandes variações de pKa, como por exemplo, quando comparamos o valor de  $k_d^{\text{II}} = 4,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  da pirazina (pKa = 0,6) com o  $k_d^{\text{II}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  da histidina (pKa = 6,1) ambos na força iônica de 0,5 mol/L. Esse comportamento é explicado considerando que a tanto a retrodoação- $\pi$  quanto o caráter  $\sigma$ -doador têm o mesmo efeito na velocidade de substituição dos ligantes L nos complexos pentacianidoferrato, tornando-os mais inertes<sup>60</sup>.

Em contrapartida, comparando as velocidades de dissociação entre os dois estados de oxidação do íon metálico ( $k_d^{\text{II}}$  vs  $k_d^{\text{III}}$ ) observa-se uma inércia ligeiramente maior do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{2-}$  ( $k_d^{\text{II}}/k_d^{\text{III}} = 6,5$ ) em relação à sua forma reduzida, sugerindo um caráter doador- $\sigma$  (maior basicidade) levemente predominante sobre o receptor- $\pi$  para o ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$ . Uma reatividade semelhante também foi observada quando  $\text{L} =$  piridina ( $k_d^{\text{II}}/k_d^{\text{III}} = 73$  - Tabela 8). Por outro lado, um caso oposto foi observado para os compostos  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{dmso})]^{2-}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{dmso})]^{3-}$  ( $k_d^{\text{III}} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  e  $k_d^{\text{II}} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ), e aqui a estabilização adicional dada pela retroligação- $\pi$  no complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -dmso é um importante fator para justificar a maior inércia de substituição de L no complexo na forma reduzida.

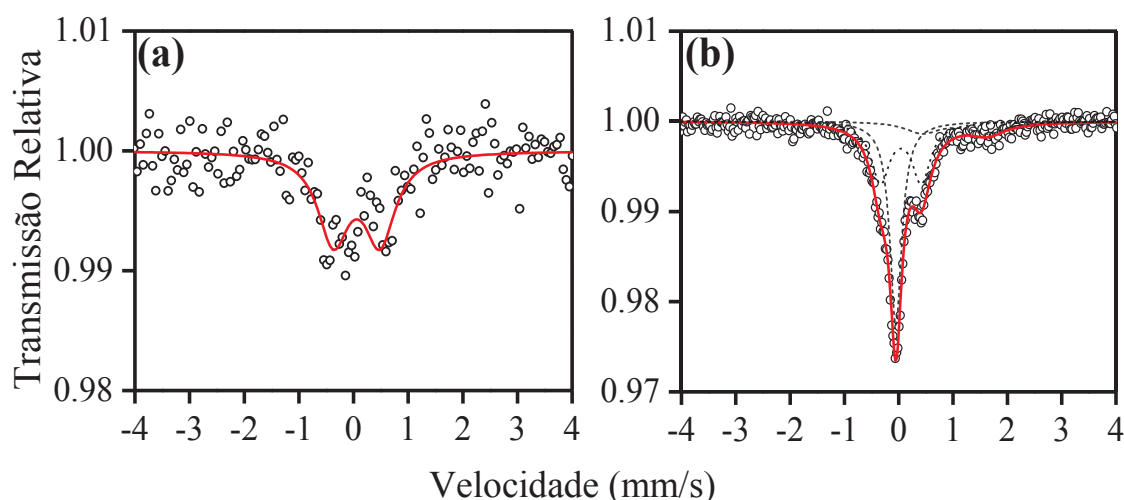
A estrutura eletrônica do ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$  também controla a estabilidade termodinâmica de seus complexos e este ligante estabiliza o íon de  $\text{Fe}^{3+}$  por duas ordens de grandeza ( $K_f^{\text{III}}/K_f^{\text{II}} = 1,0 \times 10^2$ ), de fato, comportando-se como um melhor doador  $\sigma$  nos complexos pentacianidoferrato. Um comportamento análogo foi observado quando  $\text{L} = 2$ -mercaptobenzoxazol, que mostrou o menor potencial de redução da série apresentada na Tabela 8, e coerente, portanto, com a maior estabilização do íon de ferro(III)<sup>60</sup>.

Se confrontarmos os valores de  $k_d^{\text{III}}$  para os complexos  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{2-}$ , podemos estabelecer a seguinte ordem crescente de labilidade: py ( $1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) <  $\text{L}_\text{N}$  ( $3,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) < dmso ( $2,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) < bzoxs ( $4,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) <  $\text{L}_{\text{N,S}}$  ( $7,94 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ). Este resultado sugere, mais uma vez, que o ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$  está ligado ao íon de  $\text{Fe}^{3+}$  através do átomo de enxofre. Se a coordenação fosse pelo átomo de nitrogênio, esperaria-se que o complexo fosse tão inerte quanto o complexo formado com a piridina ou com o ligante  $\text{L}_\text{N}$ . Quando os valores de  $k_d^{\text{II}}$  são comparados: dmso ( $7,50 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) < bzoxs ( $3,70 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) < py ( $1,10 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) <  $\text{L}_\text{N}$  ( $2,37 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) <  $\text{L}_{\text{N,S}}$  ( $5,20 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ), evidencia-se a maior labilidade do íon de ferro(II) em comparação ao férrico e destacando-se portanto, a ligação  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{L}_{\text{N,S}}$  fraca e a baixa capacidade de retrodoação do ligante  $\text{L}_{\text{N,S}}$ .

Finalmente, foram realizadas tentativas de identificação de correlações lineares entre algumas grandezas da Tabela 8 (com  $\mu = 1,0$  mol/L) porém sem sucesso, como mostra os gráficos do APÊNDICE B. Essas correlações, se estabelecidas, poderiam auxiliar na compreensão dos fatores que controlam as estabilidades relativas dos diferentes estados de oxidação na série. O gráfico de  $E_{1/2}$  *versus*  $k_d^{\text{II}}$  foi o que mostrou mais pontos em concordância com uma correlação linear e mostrou uma tendência, tanto nos ligantes contendo nitrogênio como átomo doador (símbolos cheios), quanto nos ligantes contendo enxofre disponível para a ligação com o centro metálico (símbolos vazados). Observa-se que quanto mais suscetível à oxidação do centro de ferro(II), mais rápida é a saída do ligante coordenado a ele, sugerindo que os efeitos de retroligação- $\pi$  são mais importantes para a estabilização dos complexos de ferro(II). Já no gráfico de  $pK_a$  *versus*  $k_d^{\text{II}}$ , é possível observar que o valor da constante de dissociação do ligante L não sofre grandes variações com o valor de  $pK_a$ , como já foi discutido anteriormente para os ligantes histidina e pirazina.

#### 4.2.9 Espectroscopia Mössbauer

As medidas apresentadas aqui são preliminares e serão repetidas para teste de reprodutibilidade. Os compostos de ferro(II) com os ligantes  $L_{N,S}$  e  $L_N$  foram analisados por espectroscopia Mössbauer e estão apresentados na Figura 18. Uma explicação mais detalhada sobre esse fenômeno está descrito no ANEXO 2.







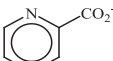
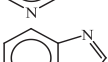
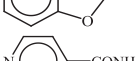

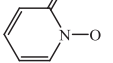

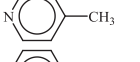
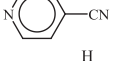
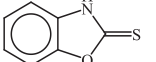



**Figura 18.** Gráficos obtidos na espectroscopia Mössbauer para o complexo (a)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_N)]^{3-}$  e (b)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{L}_{N,S})]^{3-}$ . No gráfico são apresentados os dados experimentais ( $\circ$ ), a decomposição dos picos obtidos (linha pontilhada) e a somatória das decomposições (linha vermelha).

O complexo contendo o ligante  $\text{L}_N$  (Figura 18a) apresenta um dubleto com parâmetros hiperfinos  $\delta = 0,06 \text{ mm/s}$  e  $\Delta = 0,85 \text{ mm/s}$ , que são concordantes com um centro de ferro(II) spin baixo (Tabela 9). Há muita dispersão dos pontos, mas a primeira interpretação é de que não há outros sinais, indicando a existência de uma única espécie nas condições medidas. Já o complexo contendo o ligante  $\text{L}_{N,S}$  apresentou um dubleto principal com valor de  $\delta = 0,04 \text{ mm/s}$  e  $\Delta = 0,75 \text{ mm/s}$  e um segundo dubleto, de menor intensidade, com valores de  $\delta = 1,04 \text{ mm/s}$  e  $\Delta = 1,20 \text{ mm/s}$ . A presença desses dois dubletos pode ser atribuída aos dois isômeros ( $\kappa N$  e  $\kappa S$ ) já observados anteriormente em outras análises. Comparando com dados da literatura (Tabela 9), podemos atribuir tentativamente o isômero  $\kappa N$  ao dubleto principal observado no espectro e o isômero  $\kappa S$  ao dubleto de menor intensidade. O singlete observado nesse espectro, não apresenta desdobramento quadrupolar, indicando que a geometria em torno do centro metálico é esfericamente simétrica, e pode ser atribuída à alguma contaminação da amostra.

## Resultados e Discussão

**Tabela 9.** Parâmetro de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) para os complexos da série  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ .

	Ligante (L)	Grupo Doador	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Referência
1	$\text{NO}^+$	$\text{NO}^+$	-0,257	1,712	81
2	$\text{L}_{\text{N,S}}$	-	<b>1,040</b>	<b>1,200</b>	*
3		$\text{S}=\text{O}$	0,000	1,100	81
4		$\text{C}=\text{N}$	0,060	1,100	81
5		$\text{S}=\text{O}$	0,000	1,060	81
6		$\text{C}-\text{S}$	0,008	1,047	85
7		$\text{C}-\text{S}$	-0,022	1,025	85
8		$\text{C}-\text{S}$	-0,002	1,000	85
9		$\text{C}=\text{N}$	0,080	0,960	81
10		$\text{C}=\text{N}$	0,070	0,930	61
11		$\text{C}=\text{N}$	0,013	0,900	94
12		$\text{C}=\text{S}$	0,110	0,860	61
13	$\text{L}_{\text{N}}$	$\text{C}=\text{N}$	<b>0,060</b>	<b>0,850</b>	*
14		$\text{C}=\text{N}$	0,010	0,830	94
15		$\text{C}=\text{N}$	0,023	0,810	94
16		$\text{C}=\text{S}$	0,090	0,780	61
17		$\text{C}=\text{N}$	0,044	0,766	85
18	$\text{L}_{\text{N,S}}$	-	<b>0,040</b>	<b>0,750</b>	*
19		$\text{C}=\text{N}$	0,047	0,749	85
20		$\text{C}=\text{N}$	0,080	0,740	81
21	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_3$	0,110	0,630	81
22	$\text{CN}^-$	$\text{C}\equiv\text{N}$	-0,050	0,000	81

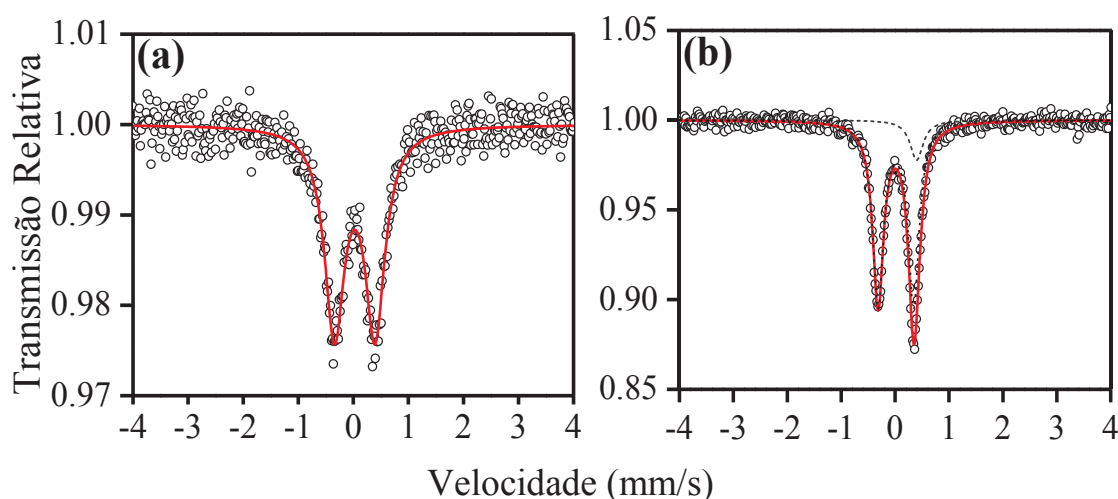
\*Neste trabalho

Ligantes: 3 = dimetilsulfóxido; 4 = íon metilpirazínio; 5 = tetrametileno-sulfóxido; 6 = 1,3-ditiano; 7 = 1,4-ditiano; 8 = 1,4-tioxano; 9 = piridina carboxilato; 10 = benzoxazol; 11 = isonicotinamida; 12 = 2-mercaptopiridina-*N*-óxido; 14 = 4-picolina; 15 = 4-cianopiridina; 16 = 2-mercaptobenzoxazol; 17 = adenina; 19 = guanina; 20 = piridina.



O valor de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) depende do estado de oxidação do íon de ferro e mede a assimetria do gradiente de campo elétrico no núcleo. Seu valor depende da natureza do ligante L e sua capacidade  $\sigma$  e  $\pi$  doadora, sendo os maiores valores observados para ligantes com forte capacidade  $\pi$ -receptora como  $\text{NO}^+$ , dmsO e o íon metilpirazínio. Se fizermos uma comparação entre alguns ligantes da Tabela 9, podemos observar a seguinte ordem relativa de  $\Delta$ :  $\text{dmsO} > L_N > \text{bzoxs} > L_{N,S} > \text{py}$ . Este resultado está bastante coerente com o que foi observado no item anterior (item 4.2.8) mostrando que o ligante  $L_{N,S}$  é um melhor doador do que um receptor de elétrons.


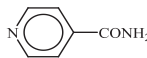
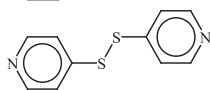
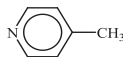
A Figura 19 mostra os espectros obtidos para os complexos de ferro(III) com o ligante  $L_{N,S}$  (a) e  $L_N$  (b). Os valores de deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar dos complexos, estão expressas na Tabela 10 juntamente com outros pentacianidoferratos(III).



**Figura 19.** Gráficos obtidos na espectroscopia Mössbauer para o complexo (a)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L_{N,S})]^{3-}$  obtido a partir do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(L_{N,S})]^{2-}$  e (b)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(L_N)]^{3-}$  obtido a partir do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(L_N)]^{2-}$ . No gráfico são apresentados os dados experimentais ( $\circ$ ), a decomposição dos picos obtidos (linha pontilhada) e a somatória das decomposições (linha vermelha).

É possível observar nos espectros da figura acima, que o complexo contendo o ligante  $L_{N,S}$  (Figura 19a) apresenta apenas um dubleto, o que indica a existência de uma única espécie na amostra, enquanto que o complexo com o ligante  $L_N$  (Figura 19b) apresenta um dubleto principal e um singleto, que pode ser atribuído à alguma impureza no composto.

**Tabela 10.** Parâmetro de deslocamento isomérico ( $\delta$ ) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) para os complexos da série  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ .

	Ligante (L)	Grupo Doador	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Referência
1		$\text{C}=\underline{\text{N}}$	-0,097	2,350	94
2		$\text{C}=\underline{\text{N}}$	-0,087	1,800	94
3		$\text{C}=\underline{\text{N}}$	-0,037	1,709	95
4	$\text{NH}_3$	$\underline{\text{N}}\text{H}_3$	-0,054	1,660	95
5		$\text{C}=\underline{\text{N}}$	-0,077	1,460	94
6	$\text{L}_{\text{N},\text{S}}$	-	<b>0,030</b>	<b>0,740</b>	*
7	$\text{L}_{\text{N}}$	$\text{C}=\underline{\text{N}}$	<b>0,020</b>	<b>0,660</b>	*
8	$\text{CN}^-$	$\underline{\text{C}}\equiv\text{N}$	-0,124	0,280	96

\*Neste trabalho

Ligantes: 1 = imidazol; 2 = isonicotinamida; 3 = 4,4'-ditiodipiridina; 5 = 4-picolina.

A Tabela 10 mostra que o desdobramento quadrupolar de outros complexos  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$  é bastante alto frente aos complexos obtidos neste trabalho. Interessante notar que os valores de  $\Delta$  para os complexos com os ligante  $\text{L}_{\text{N},\text{S}}$  e  $\text{L}_{\text{N}}$  estão mais próximos dos valores encontrados na literatura para os complexos de ferro(II),  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ , sugerindo que possivelmente o centro metálico possa ter sofrido uma redução química. Uma hipótese, a ser investigada, seria a redução química promovida pelo excesso o ligante L durante o processo de liofilização, sob vácuo. O aumento da concentração que acompanha a evaporação do solvente pode ter favorecido essa reatividade, ainda desconhecida. Uma forte evidência experimental a favor desta proposta foi a mudança de coloração dos complexos, de verde (característica do  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N},\text{S}})]^{2-}$ ) ao amarelo (cor do complexo de ferro(II)) durante o processo de liofilização da amostra.

Em geral, os parâmetros encontrados pela técnica estão coerentes com complexos heteroléticos como o  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N},\text{S}})]^{n-}$ , porém não permitiram diferenciar a natureza do átomo doador.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O evento de isomeria de ligação neste trabalho, foi investigado a partir da reação entre o ligante  $L_{N,S}$  e o complexo pentacianidoferrato(II)/(III), e diversas técnicas foram utilizadas na elucidação da estrutura e reatividade desses compostos. O ligante  $L_N$  foi empregado como ligante auxiliar na interpretação do modo de coordenação do ligante  $L_{N,S}$  ao centro metálico.

A voltametria cíclica é coerente com a coexistência de dois isômeros de ligação, tendo uma ligeira predominância do isômero  $Fe^{II}-\kappa N$ , como indicada pela constante termodinâmica de isomerização ( $K_{NS}^{II} = 0,761$ ) e sugerida pelas energias dos orbitais moleculares.

A oxidação do complexo amarelo  $[Fe^{II}(CN)_5(L_{N,S})]^{3-}$  e que apresenta característica de campo ligante  $^1A_1 \rightarrow ^1E(1)$  em 398 nm foi substituída por uma banda em 616 nm que foi atribuída à uma LMCT  $p\pi(S) \rightarrow d\pi(Fe^{III})$ , sugerindo que o complexo oxidado encontra-se coordenado ao átomo de enxofre. A ausência de bandas na região de 500 nm (região de LMCT  $p\pi(N) \rightarrow d\pi(Fe^{III})$ ) como observado no complexo com o ligante  $L_N$ ) só reforça essa proposta de coordenação via átomo de enxofre no ligante  $L_{N,S}$ . O comportamento espectral juntamente com a dinâmica em solução apresentada nos voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura concordam com uma preferência do íon pentacianidoferrato(III), pelo átomo de enxofre. A avaliação do mecanismo de isomerização do complexo  $[Fe^{II}(CN)_5(L_{N,S})]^{3-}$  apresentou-se como intramolecular para a isomerização  $Fe^{II}-\kappa N \rightarrow Fe^{II}-\kappa S$  e dissociativo para a isomerização  $Fe^{II}-\kappa S \rightarrow Fe^{II}-\kappa N$ . As velocidades de dissociação dos compostos  $[Fe^{III}(CN)_5(L_{N,S})]^{2-}$  e  $[Fe^{III}(CN)_5(L_N)]^{2-}$  mostraram que o primeiro composto é duas ordens de grandeza mais lábil que o segundo, sugerindo mais uma vez, a coordenação via átomo de enxofre.

Por fim, analisando as constantes cinéticas e termodinâmicas de formação e de dissociação dos complexos  $[Fe^{II/III}(CN)_5(L_{N,S})]^{3-/2-}$ , observamos que o ligante  $L_{N,S}$  é uma base relativamente fraca com capacidade  $\sigma$ -doadora ligeiramente superior aos efeitos de retrodoação- $\pi$ . Essa mesma proposta foi observada na espectroscopia Mössbauer, quando comparamos os valores de desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) dos ligantes em uma série de complexos do tipo  $[Fe^{II}(CN)_5(L)]^{n-}$ .

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Inorganic Chemistry**, 2014.
2. BURMEISTER, J. L. Linkage Isomers in Metal Complexes, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 3, n. 2, p. 225–245, 1968.
3. WERNER, A. Über strukturisomere Salze der Rhodanwasserstoffsäure und der Salpetrigen Säure, **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, vol. 40, n. 1, p. 765–788, 1907.
4. LEIGH, G. L. (Ed). **Nomenclature of Inorganic Chemistry - Recommendations 1990**, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 1990.
5. CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005**, Royal Society of Chemistry, 2005.
6. TOMA, H. E.; ROCHA, R. C. Linkage Isomerization Reactions, **Croatia Chemical Acta**, vol. 74, n. 3, p. 499–528, 2001.
7. ASPERGER, S. **Inorganic Reaction Mechanisms Chemical Kinetics and Inorganic Reaction Mechanisms**, Springer Science + Business Media, 2003.
8. ROJAS, R. L. E. Estudo das Interações do Benzotriazol com Aminocomplexos de Rutênio (II)/(III) e Pentacianoferrato (II), **Tese de Doutorado - USP**, 1985.
9. GUTTERMAN, D. F.; GRAY, H. B. Electronic Structures of Thiocyanatopentacyanocobaltate (III) and Related Complexes, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 93, p. 3364–3371, 1971.
10. ARMOR, J. N.; TAUBE, H. Linkage Isomerization in Nitrogen-Labeled  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]\text{Br}_2$ , **Journal of the American Chemical Society**, vol. 92, n. 8, p. 2560–2562, 1970.
11. POURRIEUX, G.; ABATE, P. O.; VERGARA, M. M.; KATZ, N. E. Redox-induced linkage isomerization detected in  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NVF})](\text{PF}_6)_2$  (NVF =

- N-vinylformamide), **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 66, p. 90–93, 2016.
12. KATO, M.; UNOURA, K.; TAKAYANAGI, T.; IKEDA, Y.; FUJIHARA, T.; NAGASAWA, A. Preferential Behavior on Donating Atoms of an Ambidentate Ligand 2-Methylisothiazol-3(2H)-one in its Metal Complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 52, n. 23, p. 13375–13383, 2013.
  13. BREWSTER, T. P.; DING, W.; SCHLEY, N. D.; HAZARI, N.; BATISTA, V. S.; CRABTREE, R. H. Thiocyanate Linkage Isomerism in a Ruthenium Polypyridyl Complex, **Inorganic Chemistry**, vol. 50, p. 11938–11946, 2011.
  14. TAMURA, M.; YAMAGISHI, M.; KAWAMOTO, T.; IGASHIRA-KAMIYAMA, A.; TSUGE, K.; KONNO, T. Synthesis and Linkage Isomerization of Thiolato-Bridged  $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ru}^{\text{II}}$  Trinuclear Complex with D-Penicillamine, **Inorganic Chemistry**, vol. 48, p. 8998–9004, 2009.
  15. KING, A. W.; JIN, Y.; ENGLE, J. T.; ZIEGLER, C. J.; RACK, J. J. Sequential Picosecond Isomerizations in a Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complex Triggered by Pump-Repump-Probe Spectroscopy, **Inorganic Chemistry**, vol. 52, p. 2086–2093, 2013.
  16. MCCLURE, B. A.; ABRAMS, E. R.; RACK, J. J. Excited State Distortion in Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complexes, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 132, p. 5428–5436, 2010.
  17. LEE, Y.-A.; CHUNG, Y. K.; SOHN, Y. S. Linkage Isomerism Dependent on Solvent and Temperature. Synthesis and Structural Properties of Diamineplatinum (II) Complexes of Allyl- and Diallylmalonate Ligands, **Inorganic Chemistry**, vol. 38, p. 531–537, 1999.
  18. ANGUS, P. M.; JACKSON, W. G. Synthesis and Rearrangements of the Pentaamminecobalt (III) Linkage Isomers of Some Amidic Acids, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 268, p. 85–91, 1998.
  19. YEH, A.; SCOTT, N.; TAUBE, H. S to O and O to S Linkage Isomerization in Sulfoxide Complexes of Pentaammineruthenium, **Inorganic Chemistry**, vol. 21, n.

- 7, p. 2542–2545, 1982.
20. ALESSIO, E.; BOLLE, M.; MILANI, B.; MESTRONI, G.; FALESHINI, P.; GEREMIA, S.; CALLIGARIS, M. Carbonyl Derivatives of Chloride-Dimethyl Sulfoxide-Ruthenium (III) Complexes: Synthesis, Crystal Structure, and Reactivity of  $[(\text{DMSO})_2\text{H}][\text{trans-RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{CO})]$  and  $\text{mer,cis-RuCl}_3(\text{DMSO})_2(\text{CO})$ , **Inorganic Chemistry**, vol. 34, p. 4716–4721, 1995.
21. SILVA, D. O.; TOMA, H. E. Linkage Isomerization and Electrochemical Behavior of Two Geometrical Isomers of Dichlorobis(dimethylsulfoxide)bis(*t*-butylpyridine)ruthenium (II), **Canadian Journal of Chemistry**, vol. 72, p. 1705–1708, 1994.
22. FAIRLIE, D. P.; ILAN, Y.; TAUBE, H. Oxygen *versus* Nitrogen Bonding of Carboxamides to Pentaammineruthenium (II/III), **Inorganic Chemistry**, vol. 36, p. 1029–1037, 1997.
23. TOMA, H. E.; GIESBRECHT, E.; ROJAS, R. L. E. Linkage Isomerism in Pentaammineruthenium (II), (III) Complexes of Benzotriazole, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 2469–2472, 1985.
24. TWEEDLE, M. F.; TAUBE, H. Reactivity of Imidazoliumruthenium Ammine Complexes: Nitrogen- to Carbon-Bound Rearrangement, Trans Labilization, and Redox Behavior, **Inorganic Chemistry**, vol. 21, p. 3361–3371, 1982.
25. DIAMOND, S.; TAUBE, H. Nitrogen to Oxygen Isomerization of the Pentaammineruthenium (III) Glycine Ion, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 97, p. 5921–5923, 1975.
26. CLARKE, M. J. Linkage Isomers of Pentaammineruthenium-Hypoxanthine Complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 16, n. 4, p. 738–744, 1977.
27. NUNES, F. S.; TAUBE, H. Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of New Tetra- and Pentaamminesmium (II) Complexes Containing Unsaturated Ligands, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, p. 3111–3115, 1994.
28. NUNES, F. S.; TAUBE, H.  $[\text{Os}(\text{NH}_3)_4(\eta^2, \eta^1-(\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H})_2)]^{2+}$ : Preparation,

- Characterization, Determination of Acid-Dissociation Constants, and Kinetics and Mechanism of Acid-Catalyzed Aquation, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, p. 3116–3120, 1994.
29. ANGUS, P. M.; JACKSON, W. G. Linkage Isomerism in Cobalt (III) Pentaammine Complexes of 2-Pyridone, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, p. 477–483, 1994.
30. ANGUS, P. M.; JACKSON, W. G. Definitive Evidence Concerning the Mechanism of the N to N Rearrangement of a Pentaammine(nitrileamide-N)cobalt (III) Complex, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, p. 1569–1571, 1994.
31. PURCELL, W. L. Kinetics of Linkage Isomerization of (5-Methyltetrazolato) Pentaamminecobalt (III), **Inorganic Chemistry**, vol. 22, p. 1205–1208, 1983.
32. OOHYAMA, D.; NAGAO, N.; NAGAO, H.; MIURA, Y.; HASEGAWA, A.; ANDO, K.-I.; HOWELL, F. S.; MUKAIDA, M.; TANAKA, K. Redox- and Thermally-Induced Nitro-Nitrito Linkage Isomerizations of Ruthenium (II) Complexes Having Nitrosyl as a Spectator Ligand, **Inorganic Chemistry**, vol. 34, p. 6024–6033, 1995.
33. MASCIOCCHI, N.; KOLYSHEV, A.; DULEPOV, V.; BOLDYREVA, E.; SIRONI, A. Study of the Linkage Isomerization  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2 - [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Br}_2$  in the Solid State by X-ray Powder Diffraction, **Inorganic Chemistry**, vol. 33, p. 2579–2585, 1994.
34. NUNES, F. S.; MURTA, P. D. M. L.; DA CUNHA, C. J. Isothiocyanate Copper (II) Tetraaza-iminooxime Macrocyclic Complex: An Example of Linkage Isomerism. Part I – Synthesis, Infrared Spectroscopy and Crystal Structure, **Journal of Coordination Chemistry**, vol. 47, p. 251–267, 1999.
35. RICCIERI, P.; ZINATO, E.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D.; MESAROS, S. A Spectrophotometric and Electrochemical Study of the Competitive Interactions of Mercury (II) with Trans-cyanoisothiocyanatotetraamminechromium (III), **Inorganica Chimica Acta**, vol. 255, p. 229–237, 1997.
36. TOMA, H. E.; MARTINS, J. M.; GIESBRECHT, E. Kinetics of Reaction of Imidazole, Glycine, and L-Histidine with the Aqua-pentacyanoferrate (II) Ion, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 1610–1617, 1978.

37. TOMA, H. E.; BATISTA, A. A.; GRAY, H. B. Pentacyanoferrate (II) Complexes of Amino Acids, **Journal of the American Chemical Society**, vol. 104, n. 26, p. 7509–7515, 1982.
38. NAM, W.; LEE, Y.-M.; FUKUZUMI, S. Tuning Reactivity and Mechanism in Oxidation Reactions by Mononuclear Nonheme Iron(IV)-Oxo Complexes, **Accounts of Chemical Research**, vol. 47, p. 1146–1154, 2014.
39. FANELLI, M.; FORMICA, M.; FUSI, V.; GIORGI, L.; MICHELONI, M.; PAOLI, P. New Trends in Platinum and Palladium Complexes as Antineoplastic Agents, **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 310, p. 41–79, 2016.
40. TOMA, H. E.; MALIN, J. M. Dissociation Kinetics of Pentacyanoiron (II) Complexes of Ammonia and Methylamine, **Inorganic Chemistry**, vol. 13, n. 7, p. 1772–1774, 1974.
41. TOMA, H. E.; MALIN, J. M. Properties and Reactivity of Some Pentacyanoferrate (II) Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles, **Inorganic Chemistry**, vol. 12, n. 5, p. 1039–1045, 1973.
42. TOMA, H. E.; MALIN, J. M.; GIESBRECHT, E. The Ion Pentacyano(dimethyl sulfoxide)ferrate (II). Synthesis, Characterization and Substitution Kinetics in Aqueous Solution, **Inorganic Chemistry**, vol. 12, n. 9, p. 2084–2089, 1973.
43. BRADIC, Z.; PAVLOVIC, D.; MURATI, I.; ASPERGER, S. Kinetics and Mechanism of Replacement of Sulphite in the Pentacyano-(sulphito)ferrate (II) Ion by Cyanide Ion, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 344–346, 1974.
44. SHUKLA, A. D.; BAJAJ, H. C.; DAS, A. B-Cyclodextrin-Assisted Intervalence Charge Transfer in Mixed-Valent [2] Rotaxane Complexes Having Metal Centers Linked by an Interrupted  $\pi$ -Electron System, **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 40, p. 446–448, 2001.
45. GOULKOV, M.; SCHANIEL, D.; WOIKE, T. Pulse Recording of Thermal and Linkage Isomer Gratings in Nitrosyl Compounds, **Journal of the Optical Society of America B**, vol. 27, n. 5, p. 927–932, 2010.



46. TOMA, H. E.; GIESBRECHT, E.; ROJAS, R. L. E. Spectroscopic and Electrochemical Studies on Linkage Isomerism in Iron (II) Complexes of Benzotriazole, a Corrosion Inhibitor, **Canadian Journal of Chemistry**, vol. 61, p. 2520–2525, 1983.
47. ESPENSON, J. H.; WOLENUK, S. G. Kinetics and Mechanisms of Some Substitution Reactions of Pentacyanoferrate (III) Complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 11, n. 9, p. 2034–2041, 1972.
48. ASPERGER, S.; MURATI, I.; PAVLOVIC, D. Kinetics and Mechanism of the Decomposition of Complex Cyanides of Iron (II) and Molybdenum (IV), **Journal of the Chemical Society**, p. 730–736, 1960.
49. GRAY, H. B.; BALLHAUSEN, C. J. On the Optical Spectra of Some Transition Metal Pentacyanonitrosyl Complexes, **The Journal of Chemical Physics**, vol. 32, p. 1151–1153, 1962.
50. FLUCK, E.; KERLER, W.; NEUWIRTH, W. The Mössbauer Effect and its Significance in Chemistry, **Angewandte Chemie International Edition**, vol. 2, n. 6, p. 277–332, 1963.
51. BRADY, P. R.; DUNCAN, J. F.; MOK, K. F. Chemical Aspects of the Mössbauer Effect, **Proceedings of the Royal Society A**, vol. 287, p. 343–362, 1965.
52. TOMA, H. E. Cianoferratos: Correlação de Estrutura, Reatividade e Intervalência, **Tese de Livre Docência - USP**, 1979.
53. BATISTA, A. A. Cinética da Interação da Metionina-Sulfóxido e Metionina-Sulfona com o íon Pentacianoferrato (II), **Tese de Mestrado - USP**, 1978.
54. LEUNG, C. Y.; PARK, J.; DE SCHUTTER, J. W.; SEBAG, M.; BERGHUIS, A. M.; TSANTRIZOS, Y. S. Thienopyrimidine Bisphosphonate (ThBPB) Inhibitors of the Human Farnesyl Pyrophosphate Synthase: Optimization and Characterization of the Mode of Inhibition, **Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 56, n. 20, p. 7939–7950, 2013.
55. RASHAD, A. E.; ALI, M. A. Synthesis and Antiviral Screening of Some Thieno[2,3-

- d]Pyrimidine Nucleosides, **Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids**, vol. 25, n. 1, p. 17–28, 2006.
56. KANAWADE, S. B.; TOCHE, R. B.; RAJANI, D. P. Synthetic Tactics of New Class of 4-Aminothieno[2,3-d]pyrimidine-6-carbonitrile Derivatives Acting as Antimicrobial Agents, **European Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 64, p. 314–320, 2013.
57. BUGGE, S.; KASPERSEN, S. J.; LARSEN, S.; NONSTAD, U.; BJØRKØY, G.; SUNDBY, E.; HOFF, B. H. Structure–activity Study Leading to Identification of a Highly Active Thienopyrimidine Based EGFR Inhibitor, **European Journal of Medicinal Chemistry**, vol. 75, p. 354–374, 2014.
58. LAPINSKI, L.; FULARA, J.; NOWAK, M. J. Infrared Matrix Isolation and *ab initio* Studies of 4-Oxopyrimidine; Separation of the Spectra of Tautomers Based on the Phototautomeric Effect, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, vol. 46, n. 1, p. 61–71, 1990.
59. NOWAK, M. J.; FULARA, J.; LAPINSKI, L. IR Spectra and Phototautomerism of Matrix Isolated 4-Oxopyrimidine, **Journal of Molecular Structure**, vol. 175, p. 91–96, 1988.
60. LUIZ, J. B.; LEIGH, G. J.; NUNES, F. S. 2-Mercaptobenzoxazole Pentacyanoferrate (II/III) Complexes – Kinetics of Formation, Substitution and the Thermodynamic Cycle, **Polyhedron**, vol. 21, p. 2137–2142, 2002.
61. LUIZ, J. B.; ANDRADE, F. M. DE; SÁ, E. L. DE; FRIEDERMANN, G. R.; ANTONIO, S.; BARCLAY, J. E.; EVANS, D. J.; HASEGAWA, T.; NUNES, F. S. 2-Mercaptobenzoxazole Pentacyanoferrate (II/III) Complexes: UV-Visible, Mössbauer, Electron Paramagnetic Resonance, Electrochemistry and Molecular Modeling, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 15, n. 1, p. 10–15, 2004.
62. PRETI, C.; TOSI, G. Coordination Chemistry of Benzoxazole-2-thione. Complexes of Some Transition Metal Acetates, Tetrafluoroborates, Sulphates and Nitrates, **Spectrochimica Acta**, vol. 35A, p. 577–584, 1979.
63. SCHANIEL, D.; IMLAU, M.; WEISEMOELLER, T.; WOIKE, T.; KRÄMER, K.

- W. Photoinduced Nitrosyl Linkage Isomers Uncover a Variety of Unconventional Photorefractive Media, **Advanced Materials**, vol. 4, n. 2, p. 723–726, 2007.
64. KOHLE, O.; GRATZEL, M.; MEYER, A. F.; MEYER, T. B. The Photovoltaic Stability of Bis(isothiocyanato)ruthenium(II)-bis-2,2'-bipyridine-4,4-dicarboxylic Acid and Related Sensitizers, **Advanced Materials**, vol. 9, p. 904–906, 1997.
65. KOHLE, O.; RUILE, S.; GRATZEL, M. Ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers Containing 4,4'-Dicarboxy-2,2'-bipyridine. Synthesis, Properties, and Bonding Mode of Coordinated Thio- and Selenocyanates, **Inorganic Chemistry**, vol. 35, p. 4779–4787, 1996.
66. LUIZ, J. B. Pentacianoferrato(II/III)-2-mercaptobenzoxazol. Síntese, Caracterização Espectroscópica e Eletroquímica, Modelagem Molecular e Estabilidades Termodinâmica e Cinéticas, **Dissertação de Mestrado - UFPR**, 2003.
67. NEESE, F. The ORCA Program System, **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, vol. 2, n. 1, p. 73–78, 2012.
68. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, **Physical Review Letters**, vol. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
69. PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)], **Physical Review Letters**, vol. 78, n. 7, p. 1396–1396, 1997.
70. PANTAZIS, D. A.; CHEN, X.-Y.; LANDIS, C. R.; NEESE, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms, **Journal of Chemical Theory and Computation**, vol. 4, n. 6, p. 908–919, 2008.
71. WEIGEND, F. Accurate Coulomb-fitting Basis Sets for H to Rn, **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 8, n. 9, p. 1057, 2006.
72. NEESE, F.; WENNMÖHS, F.; HANSEN, A.; BECKER, U. Efficient, Approximate and Parallel Hartree–Fock and Hybrid DFT calculations. A “Chain-of-Spheres” Algorithm for the Hartree–Fock Exchange, **Chemical Physics**, vol. 356, n. 1–3, p.

- 98–109, 2009.
73. TOMA, H. E. Influências das Interações de Transferência de Elétrons no Comportamento dos Complexos de Pentaaminrutênio (II) e de Pentacianoferrato (II) com Ligantes Insaturados, **Tese de Doutorado - USP**, 1974.
74. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 2006.
75. TOMA, H. E.; MALIN, J. M. Kinetics of Formation and Stability Constants of Some Pentacyanoferrate (II) Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles, **Inorganic Chemistry**, vol. 12, n. 9, p. 2080–2083, 1973.
76. IHA, N. Y. M. Reatividade de Ligantes da Química dos Cianoferratos, **Tese de Doutorado - USP**, 1981.
77. PIRES, B. M.; JANNUZZI, S. A. V.; FORMIGA, A. L. B.; BONACIN, J. A. Prussian Blue Films Produced by Pentacyanidoferrate (II) and Their Application as Active Electrochemical Layers, **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 5812–5819, 2014.
78. BORGHI, E. B.; BLESÁ, M. A.; AYMÓNINO, P. J. Reactions of the Amino-, Sulphito- and Aquo-pentacyanoferrate (II) Ions in Aqueous Solutions, **Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry**, vol. 43, p. 1849–1854, 1981.
79. PIRES, B. M.; GALDINO, F. E.; BONACIN, J. A. Electrocatalytic Reduction of Oxygen by Metal Coordination Polymers Produced from Pentacyanidoferrate (II) Complex, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 466, p. 166–173, 2017.
80. MACIEJOWSKA, I.; ELDIK, R. VAN; STOCHEL, G.; STASICKA, Z. Kinetics of the Aquation of Amminepentacyanoferrate (II). A Volume Profile Analysis, **Inorganic Chemistry**, vol. 36, p. 5409–5412, 1997.
81. TOMA, H. E.; GIESBRECHT, E.; MALIN, J. M.; FLUCK, E. Correlations of Mossbauer and Visible-UV Spectra with the Aqueous Substitution Reactivity of Several Substituted Pentacyanoferrate (II) Complexes, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 14, p. 11–15, 1975.

82. TOMA, H. E.; TAKASUGI, M. S. Charge Transfer Spectra, Kinetics and Thermodynamics for Thiourea, Thioacetamide and Dithiooxamide Complexes of Pentacyanoferrate (II), **Polyhedron**, vol. 1, n. 5, p. 429–436, 1982.
83. CVIJANOVIC, D.; DAMJANOVIC, V.; PICEK, I.; FORETIC, B. Spectroscopic Studies of Methimazole Reactivity Toward the Aquapentacyanoferrate (II) Ion in Aqueous Solutions, **Spectroscopy: An International Journal**, vol. 27, n. 5–6, p. 509–514, 2012.
84. WENTWORTH, R. A. D.; PIPER, T. S. A Crystal Field Model for the Spectral Relationships in Monoacidopentaammine and Diacidotetraammine Complexes of Cobalt (III), **Inorganic Chemistry**, vol. 4, n. 5, p. 709–714, 1965.
85. BORGES, S. S. S.; COELHO, A. L.; MOREIRA, I. S. Spectroscopic and Substitution Kinetic Studies of Pentacyanoferrate (II) Complexes with Sulphur Heterocyclic Ligands, **Polyhedron**, vol. 13, n. 6/7, p. 1015–1022, 1994.
86. NICHOLSON, R. S.; SHAIN, I. Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, **Analytical Chemistry**, vol. 36, n. 4, p. 706–723, 1964.
87. SZACIŁOWSKI, K.; OSZAJCA, J.; STOCHEL, G.; STASICKA, Z. Photochemistry of the  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  – Thiolate System, **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 14, p. 2353–2358, 1999.
88. BARAN, Y.; ULGEN, A. Kinetics and Equilibrium Constants of Some Pentacyanoferrate (II) Complexes of Nitrogen and Sulfur Containing Heterocycles, **International Journal Chemical Kinetics**, vol. 30, p. 415–418, 1997.
89. JOHNSON, C. R.; HENDERSON, W. W.; SHEPHERD, R. E. Pyrazole/Imidazole and Pyrazolato/Imidazolato Complexes of Pentacyanoferrate (II/III) and Pentaammineruthenium (II/III). LMCT Transitions of Low-Spin  $d^5$  Complexes, **Inorganic Chemistry**, vol. 23, p. 2754–2763, 1984.
90. DAVIES, G.; GARAFALO, A. R. Stoichiometry and Kinetics of the Substitution-Controlled Oxidation of Pentacyanoaquoiron (II) Species by Hydrogen Peroxide and by Tert-butyl Hydroperoxide in Aqueous Sodium Perchlorate Solution,

- Inorganic Chemistry**, vol. 15, n. 5, p. 1101–1106, 1976.
91. TWIGG, M. V. **Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions**, 1983.
  92. COELHO, A. L. Estudo da Interação de Bases Purínicas e Pirimidínicas com o íon Pentacianoferrato (II), **Tese de Doutorado - USP**, 1979.
  93. ALSHEHRI, S.; BURGESS, J.; VAN ELDIK, R.; HUBBARD, C. D. Leaving Group Effects on Ligand Substitution Reactions of Pentacyanoferrate (II) Complexes: Rate Constant and Activation Volume Correlations, **Inorganica Chimica Acta**, vol. 240, n. 1–2, p. 305–311, 1995.
  94. JOHNSON, C. R.; SHEPHERD, R. E. Mossbauer Study of Imidazole and N-Heterocyclic Complexes of Pentacyanoiron (II) and Pentacyanoiron (III), **Inorganic Chemistry**, vol. 22, n. 24, p. 3506–3513, 1983.
  95. SOUSA, E. H. S.; PONTES, D. L.; DIÓGENES, I. C. N.; LOPES, L. G. F.; OLIVEIRA, J. S.; BASSO, L. A.; SANTOS, D. S.; MOREIRA, Í. S. Electron Transfer Kinetics and Mechanistic Study of the Thionicotinamide Coordinated to the Pentacyanoferrate (III)/(II) Complexes: A Model System for the in Vitro Activation of Thioamides Anti-tuberculosis Drugs, **Journal of Inorganic Biochemistry**, vol. 99, n. 2, p. 368–375, 2005.
  96. GREENWOOD, N. N.; GIBB, T. C. **Mössbauer Spectroscopy**, Chapman and Hall Ltd, 1971.
  97. RASHMI, P.; NARGUND, L. V. G.; HAZRA, K.; CHANDRA, J. N. N. S. Thienopyrimidines as Novel Inhibitors of Mycobacterium Tuberculosis: Synthesis and In-vitro Studies, **Archiv der Pharmazie Chemistry in Life Science**, vol. 344, p. 459–465, 2011.
  98. HESSE, S.; PERSPICACE, E.; KIRSCH, G. Microwave-Assisted Synthesis of 2-Aminothiophene-3-Carboxylic Acid Derivatives, 3H-Thieno[2,3-d]pyrimidin-4-one and 4-Chlorothieno[2,3-d]pyrimidine, **Tetrahedron Letters**, vol. 48, p. 5261–5264, 2007.
  99. BUGGE, S.; KASPERSEN, S. J.; SUNDBY, E.; HOFF, B. H. Route Selection in the

- Synthesis of C-4 and C-6 Substituted Thienopyrimidines, **Tetrahedron**, vol. 68, p. 9226–9233, 2012.
100. BUGGE, S.; SKJONSFJELL, E. M.; WILLUMSEN, F. B.; SUNDBY, E.; HOFF, B. H. Improved and Scalable Preparation of 6-bromo-4-chlorothieno[2,3-d]pyrimidine, **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, vol. 50, n. 8, p. 1275–1285, 2014.
101. MONTAÑA, M. P.; MASSAD, W. A.; AMAT-GUERRI, F.; GARCÍA, N. A. Scavenging of Riboflavin-photogenerated Oxidative Species by Uric Acid, Xanthine or Hypoxanthine: A Kinetic Study, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 193, n. 2–3, p. 103–109, 2008.
102. MAUTJANA, N. A.; LOOI, D. W.; EYLER, J. R.; BRAJTER-TOTH, A. Sensitivity of Positive Ion Mode Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI MS) in the Analysis of Purine Bases in ESI MS and On-line Electrochemistry ESI MS (EC/ESI MS), **Electrochimica Acta**, vol. 55, n. 1, p. 52–58, 2009.
103. COELHO, A. L.; TOMA, H. E.; MALIN, J. M. Pentacyanoferrate (II) Complexes of Pyrimidine and Quinoxaline, **Inorganic Chemistry**, vol. 22, n. 19, p. 2703–2707, 1983.
104. SALADINO, R.; CRESTINI, C.; COSTANZO, G.; NEGRI, R.; DI MAURO, E. A Possible Prebiotic Synthesis of Purine, Adenine, Cytosine and 4(3H)-Pyrimidinone from Formamide: Implications for the Origin of Life, **Bioinorganic & Medicinal Chemistry**, vol. 9, p. 1249–1253, 2001.
105. SHENG, Y.; BEAN, H. D.; MAMAJANOV, I.; HUD, N. V.; LESZCZYNSKI, J. Comprehensive Investigation of the Energetics of Pyrimidine Nucleoside Formation in a Model Prebiotic Reaction, **Journal of American Chemical Society**, vol. 131, n. 6, p. 16088–16095, 2009.
106. INOUE, Y.; FURUTACHI, N.; NAKANISHI, K. Tautomerism 4-Hydroxy- and 4,6-Dihydroxypyrimidine, **The Journal of Organic Chemistry**, vol. 31, p. 175–178, 1966.
107. BROWN, D. J.; SHORT, L. N. Simple Pyrimidines. Part I. Spectroscopic Studies, **Journal of the Chemical Society**, p. 331, 1953.

108. SAWYER, D. T.; SOBKOWIAK, A.; ROBERTS Jr, J. L. **Electrochemistry for Chemists**, John Wiley & Sons Inc., 1995.
109. MABBOTT, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry, **Journal of Chemical Education**, vol. 60, n. 9, p. 697–702, 1983.
110. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic Voltammetry, **Journal of Chemical Education**, vol. 60, n. 9, p. 702–706, 1983.
111. SAWYER, D. T.; HEINEMAN, W. R.; BEEBE, J. M. **Chemistry Experiments for Instrumental Methods**, John Wiley & Sons Inc., 1984.
112. LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; HOLMES, J. L. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, 2000.
113. KAIM, W.; KLEIN, A. **Spectroelectrochemistry**, RSC Publishing, 2008.
114. HEINEMAN, W. R. Spectroelectrochemistry the Combination of Optical and Electrochemical Techniques, **Hybrid Analytical Techniques**, vol. 60, n. 4, p. 305–308, 1983.
115. LONG, G. J. **Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry**, Springer Science + Business Media, 1984.
116. DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J. **Mössbauer Spectroscopy**, Cambridge University Press, 1986.
117. ESPENSON, J. H. **Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms**, McGraw-Hill Book Company, 1995.



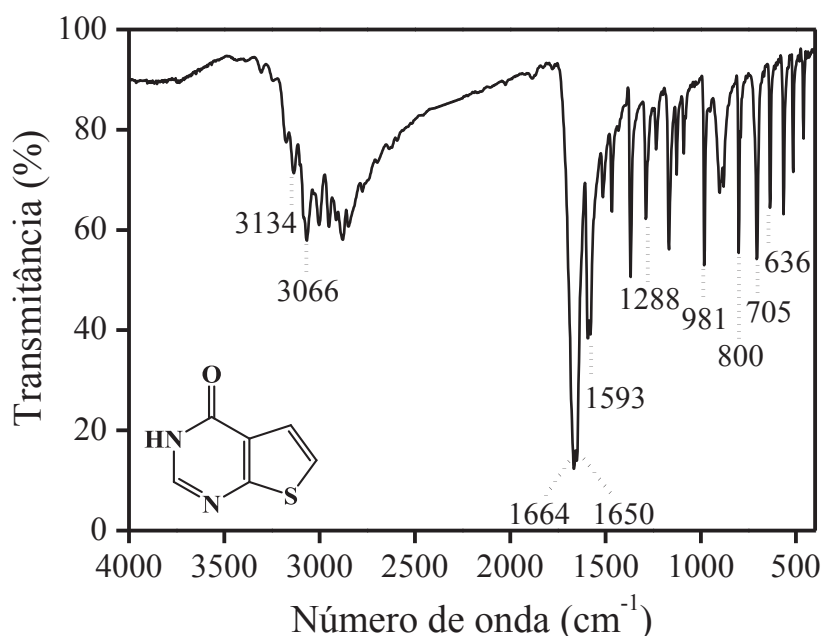
**APÊNDICES**

## APÊNDICE A. CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE $L_{N,S}$ E $L_N$

### A1. Ligante $L_{N,S}$

#### A1.1. Espectroscopia vibracional (FTIR)

A Figura A1 traz o espectro do ligante  $L_{N,S}$  livre. O ligante apresenta diversas bandas, dentre as quais destacam-se as bandas principais que estão de acordo com os valores encontrados na literatura<sup>97,98</sup>.



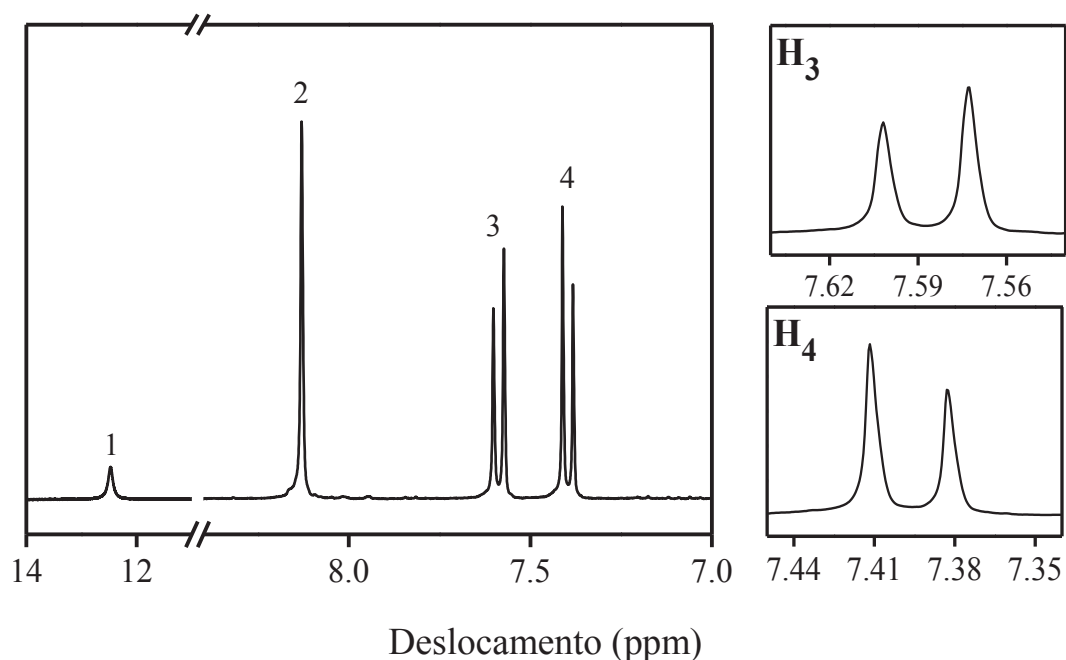
**Figura A1.** Espectro vibracional do ligante  $L_{N,S}$  livre, analisado utilizando KBr como meio dispersante.

É possível observar na região acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , bandas características do estiramento  $\nu(\text{N-H})$ . Dentre as demais bandas do espectro, destacam-se aquelas em  $1664\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos  $\nu(\text{C=O})$  de amidas e  $\nu(\text{C=N})$  respectivamente, e que também tem contribuição do modo de deformação angular  $\delta(\text{CNH})$ . Em  $705\text{ cm}^{-1}$  observa-se o estiramento  $\nu(\text{C-S})$ .

#### A1.2. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

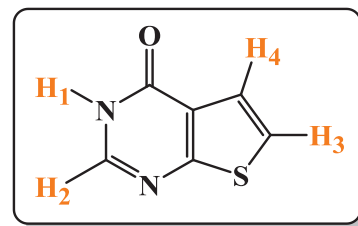
O ligante estudado neste trabalho foi caracterizado por NMR de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135, utilizando DMSO- $d_6$  como solvente. A Figura A2 mostra o espectro de  $^1\text{H}$ -NMR obtido para

o ligante  $L_{N,S}$  e é possível observar na região ampliada os sinais dos hidrogênio 3 e 4, que se apresentam na forma de um duplete como esperado<sup>98</sup>. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) estão expressos no Esquema A1 e são compatíveis com os valores encontrados na literatura<sup>98-100</sup>. Note que o hidrogênio 1 está fortemente desblindado, devido ao efeito retirador de elétrons da carbonila. É possível observar também, que os sinais do hidrogênio 1 e 2 são simpletos, o que significa dizer que eles não acoplam como visto nos hidrogênios 3 e 4. Isso pode ser explicado pelo fato de que o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio da amida ( $H_1$ ) possui um tempo de relaxação muito rápido induzido pelo relaxamento quadrupolar do nitrogênio, fazendo com que o hidrogênio adjacente ( $H_2$ ) não sinta diferença entre os estados de spin nuclear desse hidrogênio, fazendo com que não haja o desdobramento do sinal.



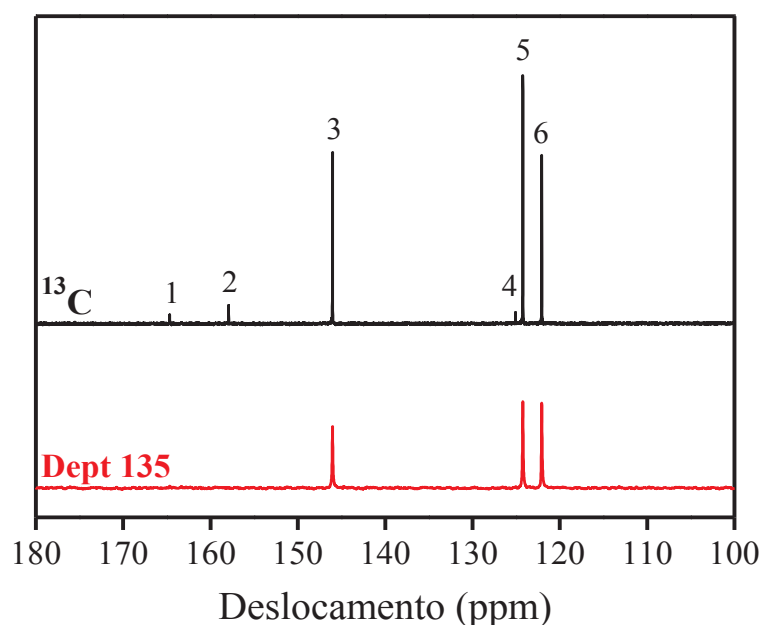
**Figura A2.** Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR do ligante  $L_{N,S}$  em  $\text{DMSO-d}_6$ . Os gráficos ao lado direito são referentes à ampliação dos sinais nas regiões em 7,58 ppm e 7,40 ppm.

H	Multiplicidade	Deslocamento	
		Literatura <sup>98</sup>	<sup>1</sup> H
1	Simpleto	12,50 ppm	12,47 ppm
2	Simpleto	8,12 ppm	8,13 ppm
3	Dupleto	7,57 ppm	7,58 ppm
4	Dupleto	7,39 ppm	7,40 ppm



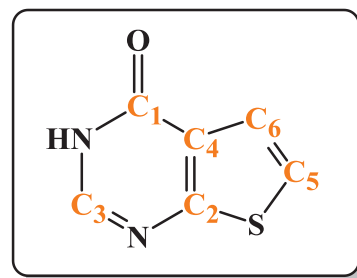
**Esquema A1.** Posição dos hidrogênios do ligante  $L_{N,S}$  e seus respectivos deslocamentos.

O espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR e DEPT-135 para o ligante está mostrado na Figura A3. Os deslocamentos químicos dos átomos de carbono estão agrupados no Esquema A2. É possível notar no espectro de DEPT-135, o desaparecimento de 3 sinais referentes aos carbonos das posições 1, 2 e 4. Também é interessante notar nesse espectro, que devido à ausência de grupamentos  $-\text{CH}_2$ , os sinais estão todos em mesma fase.



**Figura A3.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR desacoplado (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao ligante  $L_{N,S}$ .

Posição C	Deslocamento		
	Literatura <sup>98</sup>	<sup>13</sup> C	DEPT-135
1	163,50 ppm	164,72 ppm	-
2	156,50 ppm	157,92 ppm	-
3	145,30 ppm	146,03 ppm	146,03 ppm
4	124,70 ppm	125,07 ppm	-
5	124,10 ppm	124,23 ppm	124,23 ppm
6	121,80 ppm	122,06 ppm	122,06 ppm

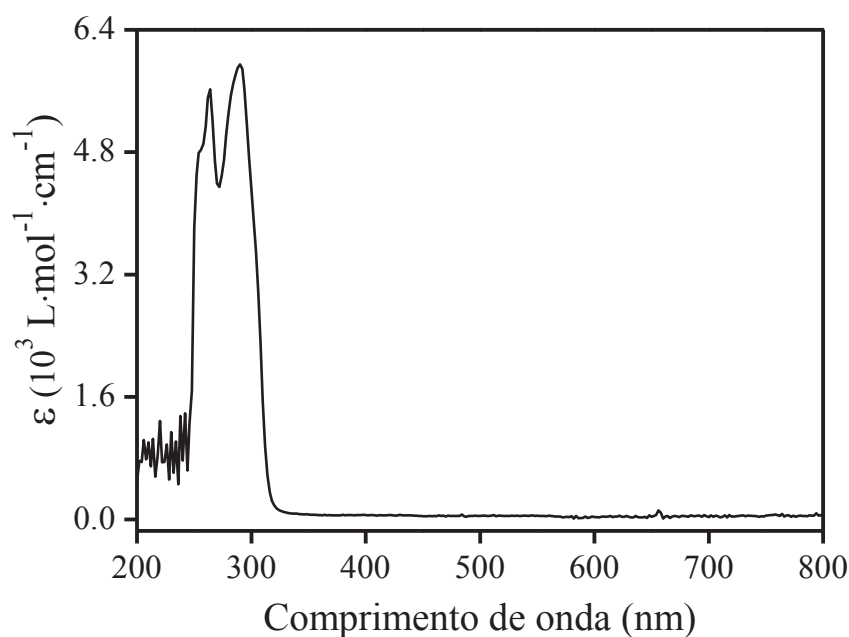


**Esquema A2.** Posição dos carbonos referentes ao espectro de <sup>13</sup>C e DEPT-135 do Ligante  $L_{N,S}$  e seus respectivos deslocamentos.

A espectroscopia de NMR do ligante mostra que todos os sinais estão de acordo com a estrutura e com valores encontrados na literatura<sup>98-100</sup>. A ausência de outros sinais é um indicativo de que o ligante analisado apresenta um grau de pureza satisfatória para o estudo.

### A1.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

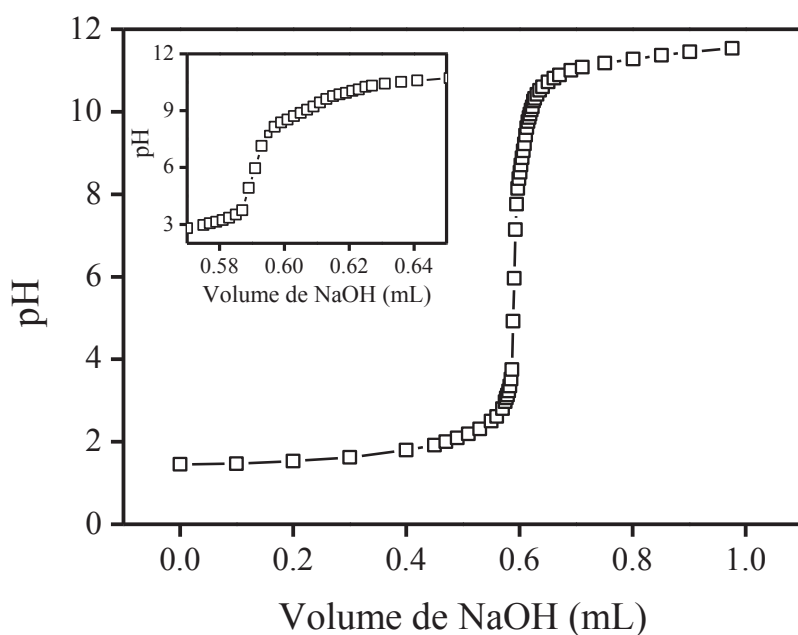
O espectro eletrônico do ligante  $L_{N,S}$  livre, em uma mistura de H<sub>2</sub>O/DMF (3:1) está mostrado na Figura A4. O ligante apresenta duas bandas intensas em 290 nm ( $\epsilon = 5,95 \times 10^3$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) e 264 nm ( $\epsilon = 5,62 \times 10^3$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>) além de um ombro em 254 nm ( $\epsilon = 4,79 \times 10^3$  L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>), atribuídos às transições internas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  do ligante.



**Figura A4.** Espectro eletrônico do ligante  $L_{N,S}$  livre em uma mistura de  $H_2O/DMF$  (3:1).

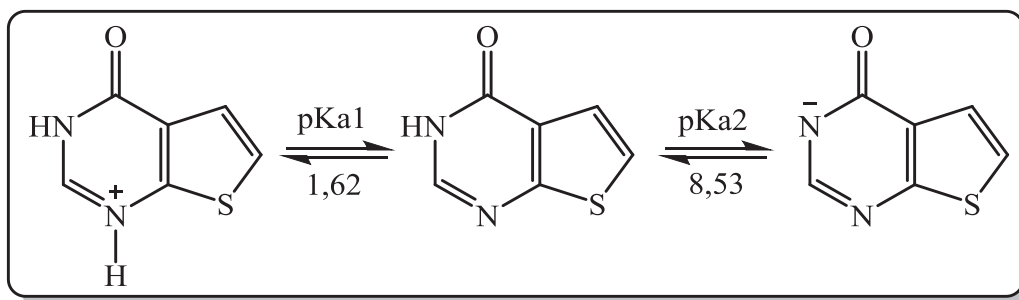
#### A1.4. Determinação do pKa do ligante

Como parte da caracterização do ligante  $L_{N,S}$ , o mesmo foi estudado por meio da titulação potenciométrica ácido/base e por meio da titulação espectrofotométrica ácido/base. A determinação potenciométrica do pKa do composto, baseia-se na mudança de pH com a adição de um titulante, enquanto que a determinação espectrofotométrica do pKa é realizada considerando a mudança na absorbância com a alteração do valor de pH da solução titulada. A curva obtida através do método de titulação potenciométrica está mostrado em um gráfico de pH vs volume de base adicionada (NaOH, 1 mol/L), como observado na Figura A5.



**Figura A5.** Curva de titulação ácido/base do ligante  $L_{N,S}$  em solução aquosa ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L). O gráfico em segundo plano mostra uma pequena variação no perfil da curva na região de pH 9.

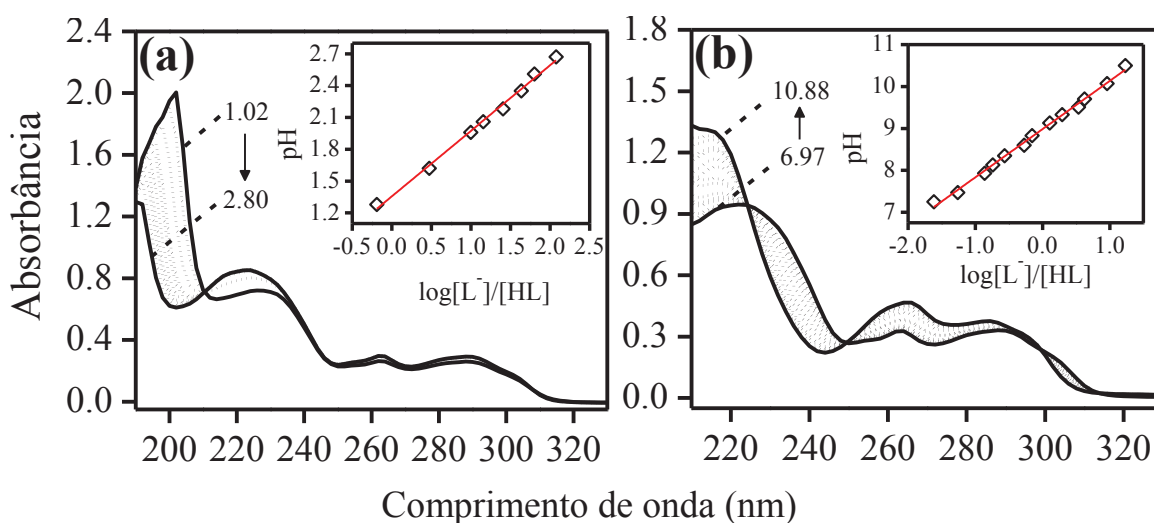
Na curva sigmoide obtida na Figura A5, é possível observar uma inflexão onde foi calculado o primeiro valor de pKa do ligante  $L_{N,S}$ , de acordo com o que foi descrito no item 3.4.4.1. Neste caso, o valor de pKa1 obtido foi de 1,62. Ainda nesta mesma figura, mas agora observando o gráfico em segundo plano, é notado uma pequena variação do perfil da curva, ao qual pode ser atribuída a um segundo valor de pKa do ligante, que foi calculado como sendo 8,53. Se compararmos esses valores, com valores de pKa para compostos similares encontrados na literatura (como por exemplo, a hipoxantina<sup>101,102</sup> e a pirimidina<sup>92,103</sup>) e com os resultados obtidos para o ligante  $L_N$  (Item A1.2.4 deste apêndice), podemos propor esses valores de pKa da seguinte forma:



**Esquema A3.** Proposta de equilíbrio ácido-base do ligante  $L_{N,S}$  em solução aquosa.

Nesta metodologia, não foi observado um terceiro ponto de inflexão na curva, que seria atribuído ao átomo de enxofre, ou por estar fora da janela trabalhada, ou por não ser significativo.

A fim de se confirmar os valores de pKa obtidos para o ligante  $L_{N,S}$ , foi realizada a titulação espectrofotométrica, e o espectro eletrônico obtido (Figura A6a) mostra que, em menores valores de pH, a adição de base à solução leva à uma grande diminuição das bandas na região de 200 nm e um pequeno aumento nas bandas da região de 220 nm.



**Figura A6.** Variação espectral observada na determinação da constante de dissociação ácida do ligante  $L_{N,S}$ . O gráfico em segundo plano mostra a reta obtida para a variação de valores de absorbância nas regiões de (a) 204 nm e (b) 216 nm. Os valores de pKa obtidos neste caso foram de 1,35 e 8,98 respectivamente.

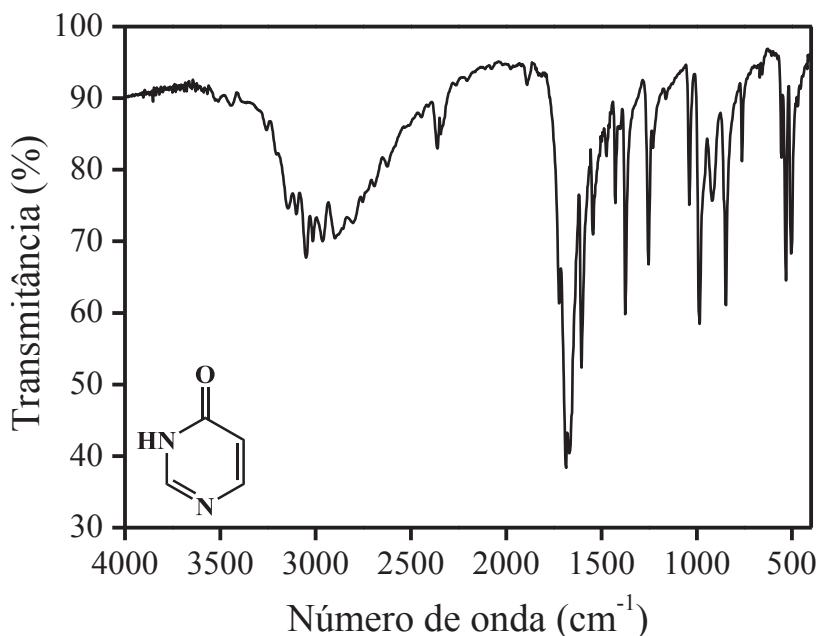
Em maiores valores de pH (Figura A6b), a banda na região de 220 nm apresenta uma grande variação com a adição de base à solução do ligante, bem como a banda na região de 260 nm. Já as bandas nas regiões de 230 e 310 nm, apresentam uma diminuição nas suas bandas, com o aumento do pH da solução.

Os valores de pKa obtidos por esta metodologia (1,35 e 8,98), foram calculados de acordo com o que foi descrito no item 3.4.4.2. e estão bem próximos dos valores obtidos pelo método de titulação potenciométrica, o que valida nossa proposta de equilíbrio ácido-base mostrada no Esquema A3.



A2. Ligante  $L_N$ 

## A2.1. Espectroscopia vibracional (FTIR)

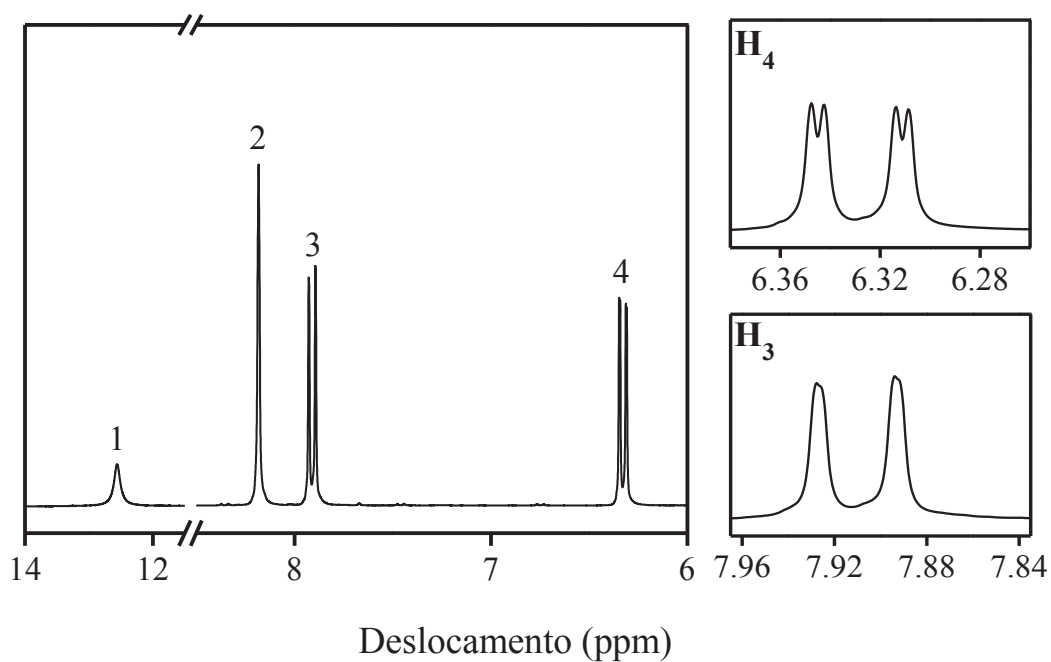


**Figura A7.** Espectro vibracional do ligante  $L_N$  livre analisado sob uma pastilha de KBr.

Dentre as diversas bandas observadas o espectro da Figura A7, destacam-se as bandas na região de  $3146\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídas ao estiramento  $\nu(\text{N-H})$ , as bandas na região de  $1685$ ,  $1670$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$  que são características dos modos  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C=N})$  e  $\nu(\text{C=C})$  respectivamente.

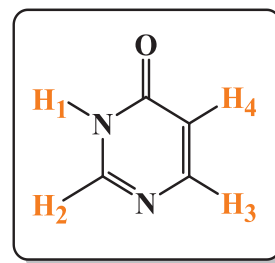
## A2.2. Ressonância Magnética Nuclear (NMR)

O espectro de NMR de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  (juntamente com o DEPT-135) estão mostrados na Figura A8 e na Figura A9. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) atribuídos aos seus respectivos hidrogênios e carbono estão expressos no Esquema A4 e Esquema A5 e são compatíveis com os valores encontrados na literatura<sup>104,105</sup>.

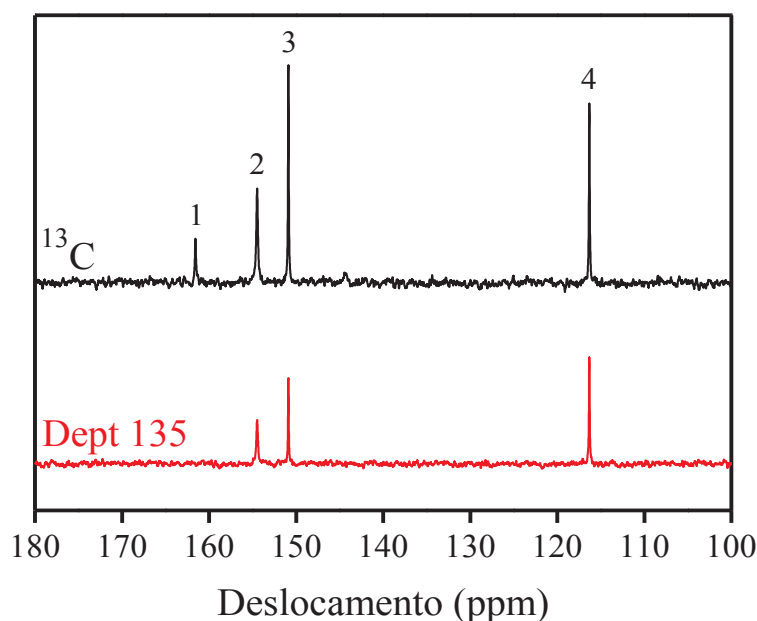


**Figura A8.** Espectro de  $^1\text{H}$ -NMR do ligante  $L_N$  em  $\text{DMSO-d}_6$ . Os gráficos ao lado direito são referentes à ampliação dos sinais nas regiões em 7,91 ppm e 6,33 ppm.

H	Multiplicidade	Deslocamento	
		Literatura <sup>104</sup>	$^1\text{H}$
1	Simpleto	12,80 ppm	12,56 ppm
2	Simpleto	8,20 ppm	8,18 ppm
3	Dupleto	7,95 ppm	7,91 ppm
4	Dupleto	6,35 ppm	6,33 ppm

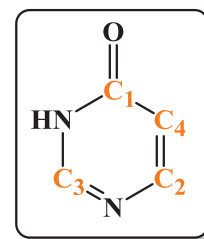


**Esquema A4.** Posição dos hidrogênios do Ligante  $L_N$  e seus respectivos deslocamentos químicos.



**Figura A9.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR desacoplado (acima) e DEPT-135 (abaixo) referentes ao ligante  $L_N$ .

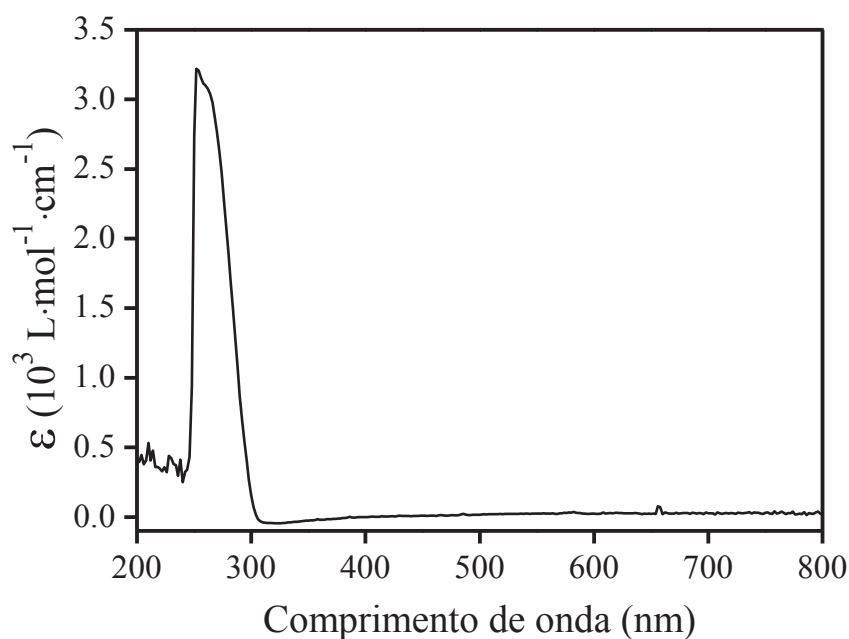
Posição C	Deslocamento		
	Literatura <sup>105</sup>	$^{13}\text{C}$	DEPT-135
1	162,0 ppm	161,6 ppm	-
2	154,8 ppm	154,5 ppm	154,5 ppm
3	151,2 ppm	150,9 ppm	150,9 ppm
4	116,7 ppm	116,3 ppm	116,3 ppm



**Esquema A5.** Posição dos carbonos referentes ao espectro de  $^{13}\text{C}$  e DEPT-135 do Ligante  $L_N$  e seus respectivos deslocamentos.

### A2.3. Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

O espectro eletrônico experimental do ligante  $L_N$  livre, em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1) está mostrado na Figura A10. Devido ao solvente em que foi feita a varredura, só é observado um ombro na região de 260 nm. Segundo Inoue e colaboradores<sup>106</sup> o ligante  $L_N$  possui três bandas de absorção nas regiões de 223, 240 e 260 nm, utilizando apenas  $\text{H}_2\text{O}$  como solvente.

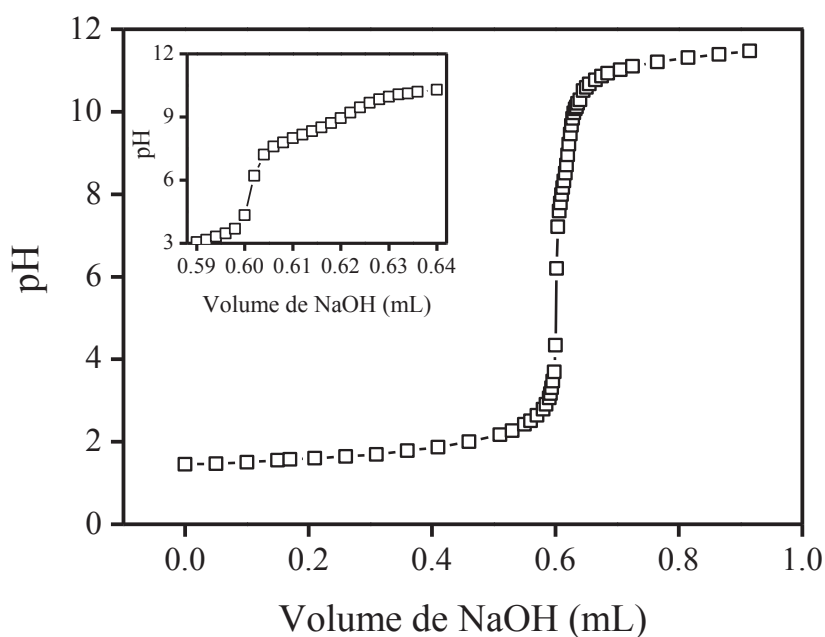


**Figura A10.** Espectro de UV-Vis do ligante  $L_N$  livre em uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  (3:1).

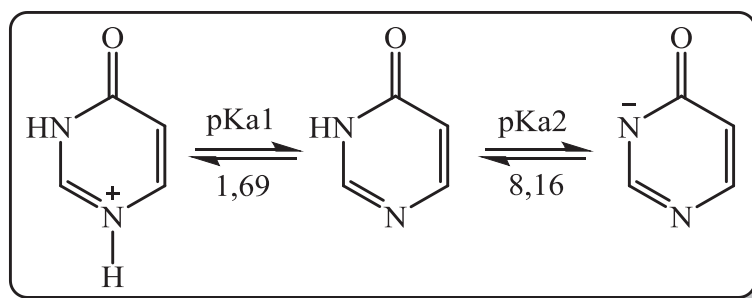
#### A2.4. Determinação do pKa do ligante

O valor de pKa do ligante  $L_N$  foi determinada da mesma maneira descrita no item A1.4. para o ligante  $L_{N,S}$ . O perfil obtido através da titulação potenciométrica está mostrado na Figura A11, onde também foi observado uma pequena variação do perfil na região de  $\text{pH} = 9$ .

Para esse ligante, os valores de pKa obtidos nesta metodologia foram  $\text{pKa1} = 1,69$  e  $\text{pKa2} = 8,16$ . Esses valores de pKa estão próximos aos valores encontrados na literatura para este ligante<sup>106,107</sup>. A proposta de equilíbrio ácido-base para o ligante  $L_N$  está mostrado no Esquema A6.

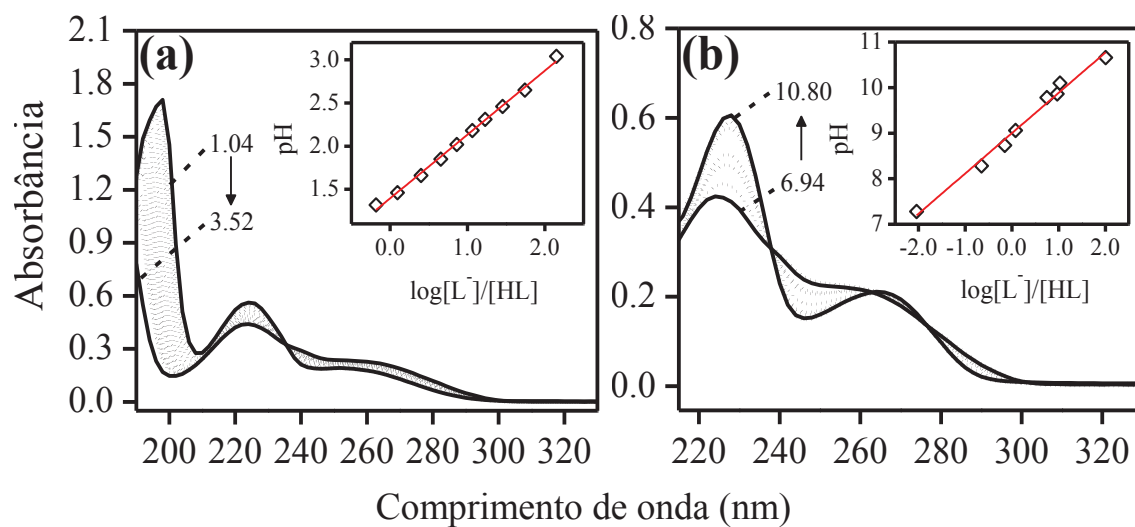


**Figura A11.** Curva de titulação ácido/base do ligante  $L_N$  em solução aquosa ( $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L). O gráfico em segundo plano mostra uma pequena variação no perfil da curva na região de pH 9.



**Esquema A6.** Proposta de equilíbrio ácido-base pro ligante  $L_N$  em solução aquosa.

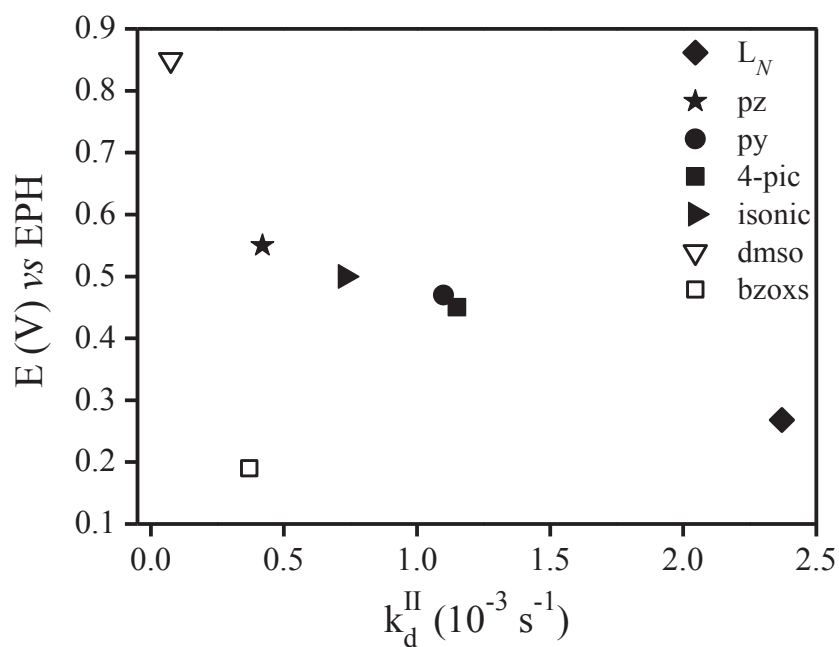
Também foram determinados os valores de pKa do ligante  $L_N$  através da metodologia de titulação espectrofotométrica. No gráfico da Figura A12a, observa-se que em menores valores de pH, há uma diminuição da banda na região de 200 nm e um leve aumento na banda da região de 230 nm. Para o espectro obtido em maiores valores de pH (Figura A12b), podemos observar uma grande variação da banda na região de 230 nm e uma diminuição da banda na região de 240 nm.



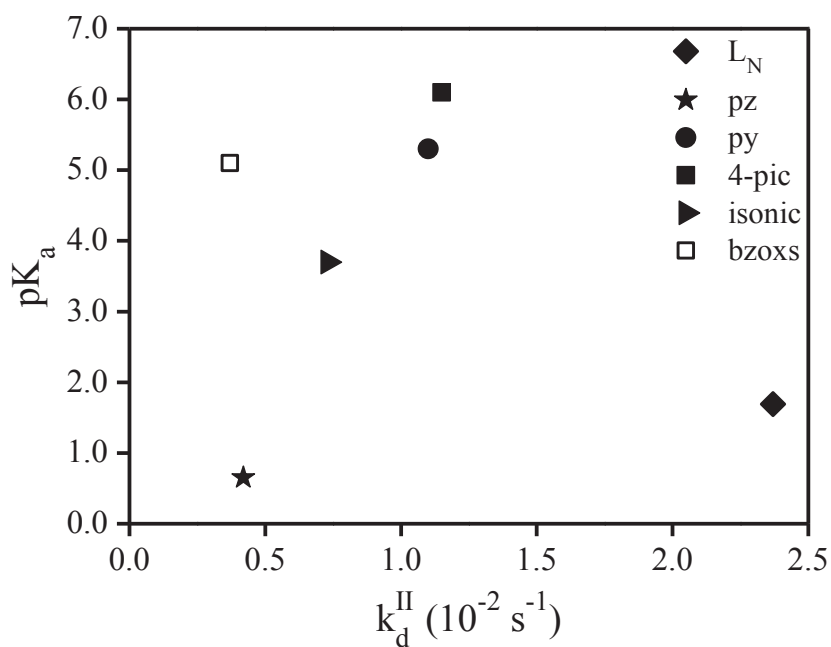
**Figura A12.** Variação espectral observada na determinação da constante de dissociação ácida do ligante  $L_N$ . O gráfico em segundo plano mostra a reta obtida para a variação de valores de absorbância nas regiões de (a) 202 nm e (b) 228 nm. Os valores de pKa obtidos neste caso foram de 1,39 e 8,99 respectivamente.

Novamente, os valores de pKa obtidos por essa metodologia (1,39 e 8,99) vão de encontro com os valores obtidos pela titulação potenciométrica, validando nossa proposta de equilíbrio ácido-base.

## APÊNDICE B. CORRELAÇÃO ENTRE ALGUMAS PROPRIEDADES NOS PENTACIANIDOFERRATOS



**Figura A13.** Gráfico de correlação  $E$  vs  $k_d^{II}$  para os complexos  $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_5(\text{L})]^{n-}$ .



**Figura A14.** Gráfico de correlação  $\text{pK}_a$  vs  $k_d^{II}$  para os complexos  $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_5(\text{L})]^{n-}$ .

## APÊNDICE C. DADOS PARA O CÁLCULO DAS CONSTANTES CINÉTICAS

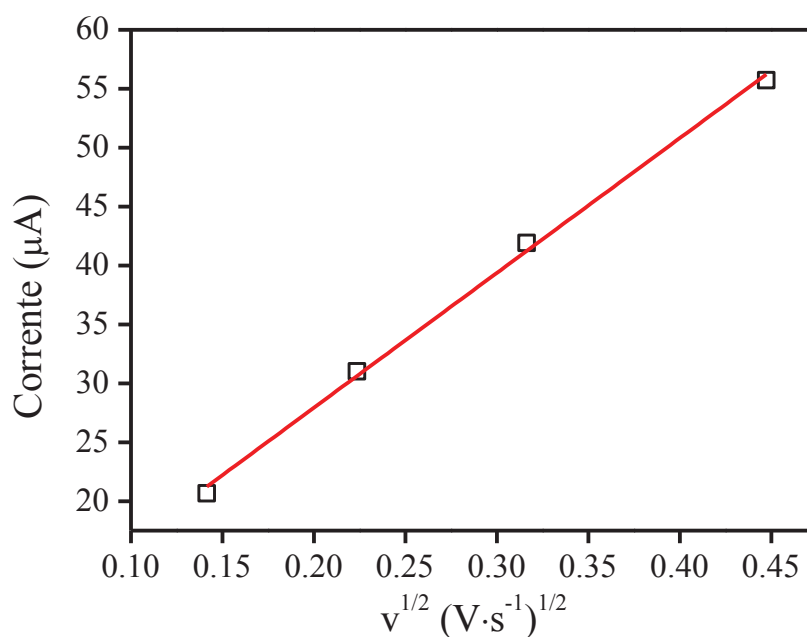
### C1. Cálculo da área do eletrodo

A equação de Randles-Sevcik (Equação (A1)), adaptada para a temperatura de 25 °C) pode ser utilizada para calcular a área do eletrodo (A) utilizado na técnica de voltametria cíclica, desde que os valores de n (número de elétrons transferidos em uma reação redox), C (concentração) e D (coeficiente de difusão) sejam conhecidos. Ainda olhando a equação, temos o parâmetro corrente de pico ( $i_p$ ) e velocidade de varredura (v).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \, n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (A1)$$

Para isso, foi utilizado o complexo  $K_4[Fe(CN)_6]$  como padrão, pois esse composto apresenta um bom comportamento eletroquímico: é um processo monoeletrônico, cujas espécies reduzida e oxidada são estáveis, além de possuir um valor de coeficiente de difusão bem conhecido na literatura ( $D = 6,5 \times 10^{-6} \, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>8,108</sup>. Um gráfico de  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  fornece uma reta cujo coeficiente angular é proporcional à área.

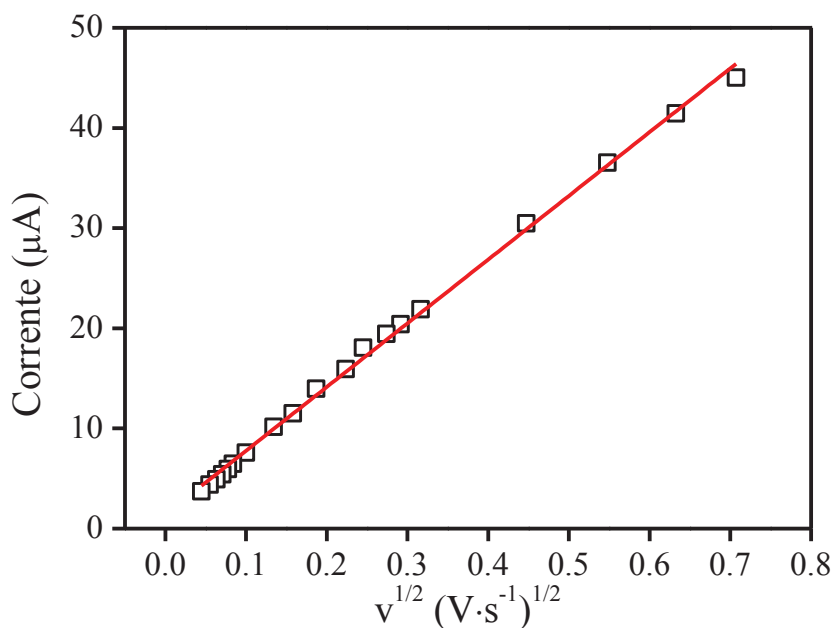




**Figura A15.** Corrente de pico em função da velocidade de varredura para o complexo  $K_4[Fe(CN)_6]$  na concentração  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A área do eletrodo calculada foi de  $1,668 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

## C2. Cálculo do coeficiente de difusão para o complexo $[Fe^{II/III}(CN)_5(L_{N,S})]^{3-/2-}$

O coeficiente de difusão ( $D$ ) de um sistema também pode ser calculado pela equação de Randles-Sevcik (Equação (A1)). Para esse caso, é necessário conhecer o valor de  $n$ ,  $A$  e  $C$  do composto. O coeficiente angular do gráfico  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  fornece o valor de coeficiente de difusão para o sistema.



**Figura A16.** Gráfico da corrente de pico em função da velocidade de varredura do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$  na concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . O valor de coeficiente de difusão obtido para esse sistema foi de  $2,011 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

### C3. Cálculo das correntes difusionais do complexo $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_{\text{N,S}})]^{3-/2-}$

De acordo com Nicholson e Shain<sup>86</sup>, a corrente pode ser expressa por:

$$i_d = nFAC\sqrt{\pi Da} \chi(at) \quad (\text{A2})$$

$$a = \frac{nFv}{RT} \quad (\text{A3})$$

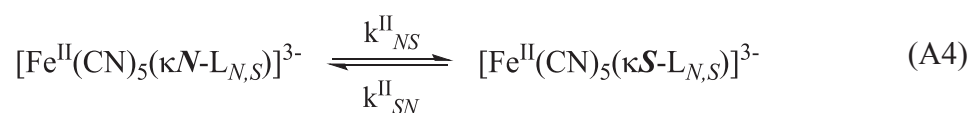
Na Equação (A2), o termo  $\sqrt{\pi} \chi(at)$  é adimensional e proporcional à diferença de potencial  $(E - E_{1/2})$ , e esse foi tabelado para diferentes processos redox. Nesse caso, foi considerada a condição onde  $E - E_{1/2} = 0$  que possui o valor de  $\sqrt{\pi} \chi(at) = 0,380$ . Para cada velocidade de varredura, foi calculado um valor de  $i_d$ .

**Tabela A1.** Valores das correntes difusionais calculadas pela Equação (A2) em diferentes velocidades.

Velocidade (mV/s)	i <sub>d</sub> calculado
100	1,711x10 <sup>-5</sup>
85	1,578x10 <sup>-5</sup>
75	1,482x10 <sup>-5</sup>
60	1,325x10 <sup>-5</sup>
50	1,210x10 <sup>-5</sup>
35	1,012x10 <sup>-5</sup>
25	8,555x10 <sup>-6</sup>
18	7,259x10 <sup>-6</sup>
10	5,411x10 <sup>-6</sup>
6	4,191x10 <sup>-6</sup>
5	3,826x10 <sup>-6</sup>
4	3,422x10 <sup>-6</sup>
3	2,964x10 <sup>-6</sup>
2	2,420x10 <sup>-6</sup>

#### C4. Cálculo das constantes cinéticas (k<sup>II</sup><sub>NS</sub> e k<sup>II</sup><sub>SN</sub>) do complexo

Considerando que, κN e κS são os isômeros obtidos na reação, é possível calcular as constantes de cinéticas de isomerização do complexo k<sup>II</sup><sub>NS</sub> e k<sup>II</sup><sub>SN</sub>.



**Tabela A2.** Valores obtidos para as constantes cinéticas  $k_{NS}^{II}$  e  $k_{SN}^{II}$  para o complexo  $[Fe^{II}(CN)_5(L_{N,S})]^{3-}$ .

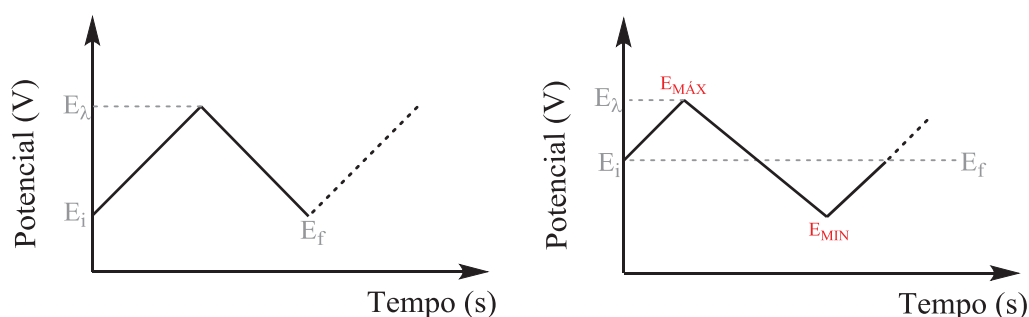
Velocidade (mV/s)	$i_a$ (A)	$i_k$ (A)	$k_{NS}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{SN}$ (s <sup>-1</sup> )
100	$3,073 \times 10^{-5}$	$1,861 \times 10^{-5}$	1,67	2,17
85	$2,833 \times 10^{-5}$	$1,735 \times 10^{-5}$	1,40	1,82
75	$2,661 \times 10^{-5}$	$1,652 \times 10^{-5}$	1,21	1,58
60	$2,380 \times 10^{-5}$	$1,535 \times 10^{-5}$	$9,29 \times 10^{-1}$	1,21
50	$2,173 \times 10^{-5}$	$1,354 \times 10^{-5}$	$8,07 \times 10^{-1}$	1,05
35	$1,818 \times 10^{-5}$	$1,186 \times 10^{-5}$	$5,35 \times 10^{-1}$	$6,95 \times 10^{-1}$
25	$1,537 \times 10^{-5}$	$9,790 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-1}$	$5,10 \times 10^{-1}$
18	$1,304 \times 10^{-5}$	$8,641 \times 10^{-6}$	$2,70 \times 10^{-1}$	$3,51 \times 10^{-1}$
10	$9,718 \times 10^{-6}$	$6,446 \times 10^{-6}$	$1,50 \times 10^{-1}$	$1,95 \times 10^{-1}$
6	$7,527 \times 10^{-6}$	$5,059 \times 10^{-6}$	$8,87 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-1}$
5	$6,871 \times 10^{-6}$	$4,604 \times 10^{-6}$	$7,42 \times 10^{-2}$	$9,64 \times 10^{-2}$
4	$6,146 \times 10^{-6}$	$4,181 \times 10^{-6}$	$5,84 \times 10^{-2}$	$7,59 \times 10^{-2}$
3	$5,323 \times 10^{-6}$	$3,739 \times 10^{-6}$	$4,24 \times 10^{-2}$	$5,51 \times 10^{-2}$
2	$4,346 \times 10^{-6}$	$3,161 \times 10^{-6}$	$2,73 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-2}$

**ANEXOS**

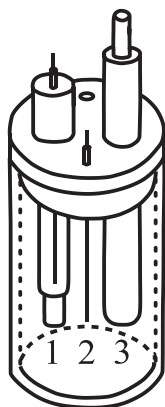
## ANEXO 1. VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA

### 1.1. Voltametria

A técnica de Voltametria Cíclica<sup>86,109-111</sup> (VC) é capaz de descrever o comportamento redox de uma espécie em uma extensa faixa de potencial. Ela consiste em registrar a corrente que passa pelo eletrodo de trabalho a medida em que o potencial aplicado varia. O potencial varia linearmente com o tempo, apresentando a forma de uma onda triangular ou em 'z', como mostra a figura abaixo:



**Esquema A7.** Variação do potencial em função do tempo em forma de onda triangular (esquerda) e em forma de onda em 'z' (direita).



**Esquema A8.** Representação de uma célula eletroquímica.

Para a obtenção do voltamograma, são necessários um potenciostato e uma célula de três eletrodos constituída de pelo eletrodo de trabalho (3), o contra-eletrodo (2) e eletrodo de referência (1). A corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, evitando qualquer tipo de distúrbio no eletrodo de referência, fazendo com que desta maneira o seu potencial durante a análise se mantenha constante. Em sistemas com apenas dois eletrodos, a corrente passa pelo eletrodo de trabalho e pelo referência. Isso acarretava na ocorrência de reações paralelas nesse eletrodo.

Na célula é necessário ainda, um local adequado para a passagem de um gás inerte, como  $N_2$  ou argônio. O borbulhamento faz com que todo o  $O_2$  dissolvido seja eliminado – pois esta impureza é eletroquimicamente ativa, o que dificulta a análise dos resultados.

## Anexo 1

### 1.1.1. Dados do voltamograma

Um gráfico de Corrente vs Potencial fornece o voltamograma cíclico de um composto. Parâmetros experimentais são utilizados em diversas equações para inferir sobre qual o tipo de sistema (reversível, quase-reversível ou irreversível) o composto apresenta.

São observados os seguintes parâmetros:

$E_{pa}$  = Potencial de pico anódico

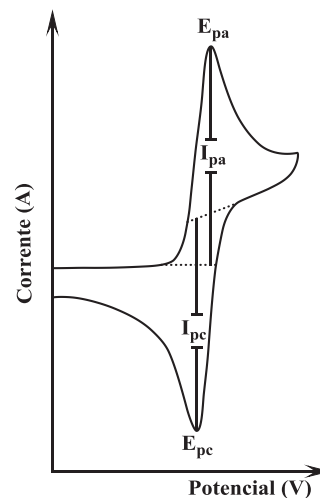
$E_{pc}$  = Potencial de pico catódico

$I_{pa}$  = Corrente de pico anódico

$I_{pc}$  = Corrente de pico catódico

$E_{1/2}$  = Potencial de meia onda

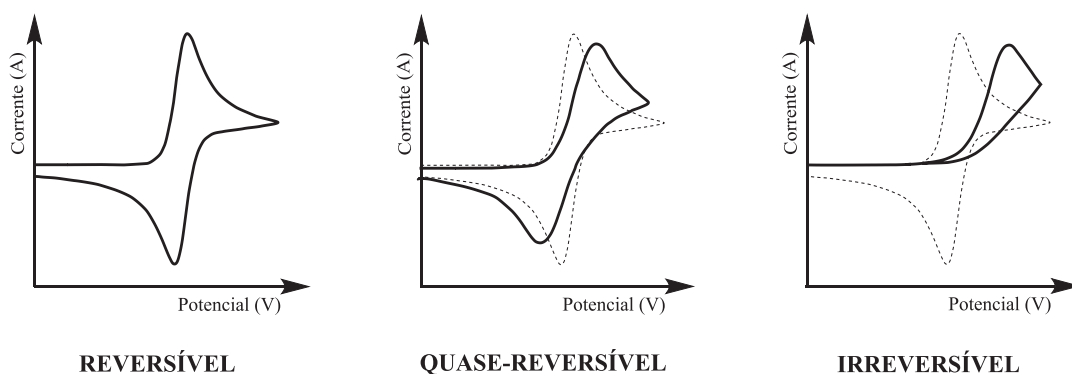
$E_{pa/2}$  e  $E_{pc/2}$  = Potencial de meio pico



**Esquema A9.** Voltamograma cíclico hipotético.

### 1.1.2. Sistemas reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis

A corrente de pico é proporcional à concentração do sistema, que por sua vez, depende da velocidade do transporte de massa e da velocidade de transferência eletrônica. Serão descritos abaixo, os critérios de diagnóstico para os três processos.



**Esquema A10.** Voltamogramas hipotéticos para os casos reversível, quase-reversível e irreversível, sendo esses dois últimos plotados junto com o caso reversível por questão de comparação.

1) *Caso Reversível* → a velocidade é limitada somente pela velocidade de difusão das espécies eletroativas do meio.

(a) Potencial de pico ( $E_p$ ) independente da velocidade de varredura.

(b)  $i_{pc}/i_{pa} = 1$  independente da velocidade de varredura

(c)  $E_p - E_{1/2} = 28/n \text{ mV}$

(d) Corrente de pico é descrita pela equação de Randles-Sevcik

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Onde: A = área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ); D = coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ); C = concentração da espécie ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ); n = número de elétrons; v = velocidade de varredura.

(e) A razão  $i_p/v^{1/2}$  independe da velocidade de varredura.

2) *Caso Irreversível* → a velocidade depende apenas da velocidade de transferência de elétrons. nesse caso, geralmente não é observado o pico de retorno do voltamograma.

(a)  $E_p$  é deslocado no sentido de varredura em  $30/(1 - \alpha n) \text{ mV}$  para cada incremento de 10 vezes na velocidade de varredura. ( $\alpha$  = coeficiente de transmissão).

(b) A razão  $i_p/v^{1/2}$  não é constante com a velocidade de varredura.

3) *Caso Quase-reversível* → neste último caso, a velocidade depende tanto da transferência de elétrons quanto da difusão.

(a)  $E_p$  aumenta com o aumento da velocidade.

(b)  $\Delta E_p \approx 60/n \text{ mV}$  à medida que a velocidade decresce e aumenta quando a velocidade aumenta.

(c) A razão  $i_p/v^{1/2}$  independe da velocidade de varredura.

(d) O sistema tende à irreversibilidade à medida que a velocidade aumenta.

### 1.1.3. Aplicações da Voltametria Cíclica

Dentre as diversas aplicações que a voltametria pode ter, destacam-se algumas:

(1) Avaliar o número de elétrons envolvidos no processo redox

Em um sistema reversível, o número de elétron é dado pela diferença entre os potenciais de pico ( $\Delta E_p = 59/n \text{ mV}$ ).

(2) Calcular o coeficiente de difusão da espécie (D)

Utiliza-se da equação de Randles-Sevcik, desde que n, A e C sejam conhecidos. O coeficiente angular do gráfico de  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  fornece o valor de D.

(3) Calcular a área do eletrodo (A)

O mesmo procedimento utilizado para o cálculo de D é utilizado aqui. O coeficiente angular do gráfico neste caso fornece o valor de A.

(4) Elucidação dos mecanismos de reações químicas.



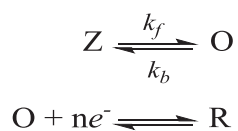
#### 1.1.4. Mecanismos de reações químicas acopladas ao processo redox

A transferência de elétrons ocorre, na maioria dos casos, antecedida ou seguida de uma reação química. Essas reações são chamadas de reações químicas acopladas. Shain e Nicholson<sup>86</sup> classificaram esses tipos de reações nos seguintes casos:

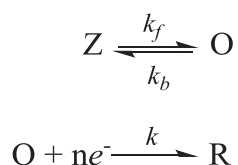
##### I. Transferência eletrônica reversível sem reação química acoplada



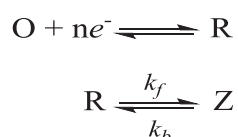
##### II. Reação química reversível seguida de uma transferência eletrônica reversível



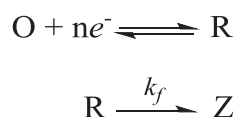
##### III. Reação química reversível seguida de uma transferência eletrônica irreversível



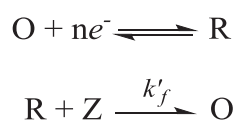
##### IV. Transferência eletrônica reversível seguida de uma reação química reversível



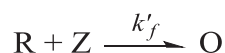
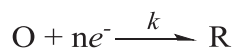
##### V. Transferência eletrônica reversível seguida de uma reação química irreversível



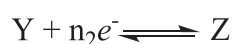
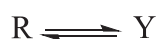
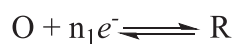
##### VI. Transferência eletrônica reversível seguida de uma reação catalítica irreversível



## VII. Transferência eletrônica irreversível seguida de uma reação catalítica irreversível



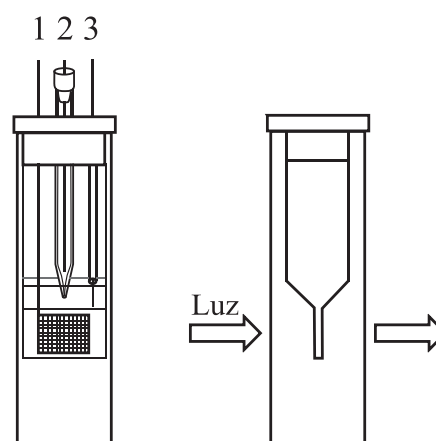
## VIII. Transferência eletrônica múltipla com uma reação química intercalada



## 1.2. Espectroeletroquímica

A espectroeletroquímica<sup>112,113</sup> une duas técnicas bastante importantes: a eletroquímica e a espectroscopia para estudar o comportamento redox dos compostos na superfície de um eletrodo<sup>114</sup>. Na espectroscopia de UV-Vis, a aplicação de uma diferença de potencial a um complexo causa a redução ou oxidação dos compostos presentes na superfície do eletrodo, implicando em uma mudança no espectro.

A cela utilizada nas análises de espectroeletroquímica, é uma cela de camada delgada constituída de um eletrodo de trabalho (1), um eletrodo de referência (2) e um contra-eletrodo (3). O eletrodo de trabalho deve ser opticamente transparente e podem ser constituídos de filmes de materiais condutores ou redes de finíssimos fios condutores, como é o caso deste trabalho. O eletrodo utilizado foi um 'minigrid' de platina que apresenta transparência devido aos micro orifícios existentes neste tipo de material, permitindo a passagem de luz.

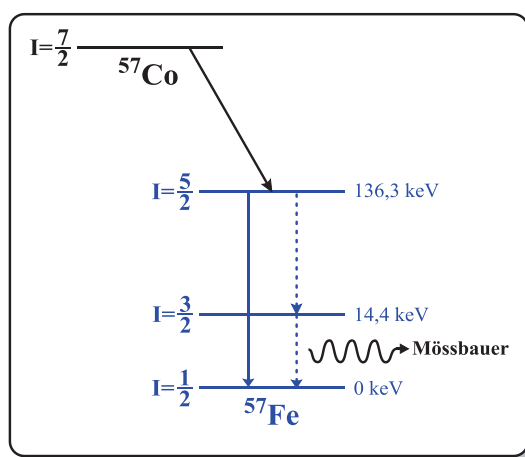


**Esquema A11.** Modelo de cela utilizada na análise de espectroeletroquímica.

## ANEXO 2. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A técnica de espectroscopia Mössbauer<sup>115,116</sup> utiliza do chamado efeito Mössbauer, descoberto em 1957, que consiste em um fenômeno que envolve a emissão ou absorção ressonante de radiação gama ( $\gamma$ ). Esse tipo de espectroscopia trabalha com transições de níveis de energia de um núcleo.

Um isótopo presente em uma fonte, ao decair do seu estado excitado para o seu estado fundamental, emite raios  $\gamma$  que são absorvidos pelo isótopo presente na amostra no seu estado fundamental. Uma das fontes mais utilizadas nesse tipo de espectroscopia é a de  $^{57}\text{Fe}$ , que é gerada por decaimento de captura eletrônica do  $^{57}\text{Co}$ . Este isótopo resultante decai para o estado fundamental por dois caminhos: (a) cerca de 9% decai do estado excitado ( $I = 5/2$ ) para o seu estado fundamental ( $I = 1/2$ ) emitindo fótons com energia de  $\sim 137$  keV; (b) 91% decai para um outro estado excitado ( $I = 3/2$ ) que por sua vez decai ao estado fundamental ( $I = 1/2$ ) emitindo fótons com energia de 14,4 keV. Esta radiação  $\gamma$  de 14,4 keV é utilizada na espectroscopia Mössbauer.



**Esquema A12.** Esquema do decaimento radioativo  $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ . Para o núcleo de Fe, os mecanismos de decaimento descrito no texto estão representadas pela seta cheia (caminho (a)) e setas pontilhadas (caminho (b)).

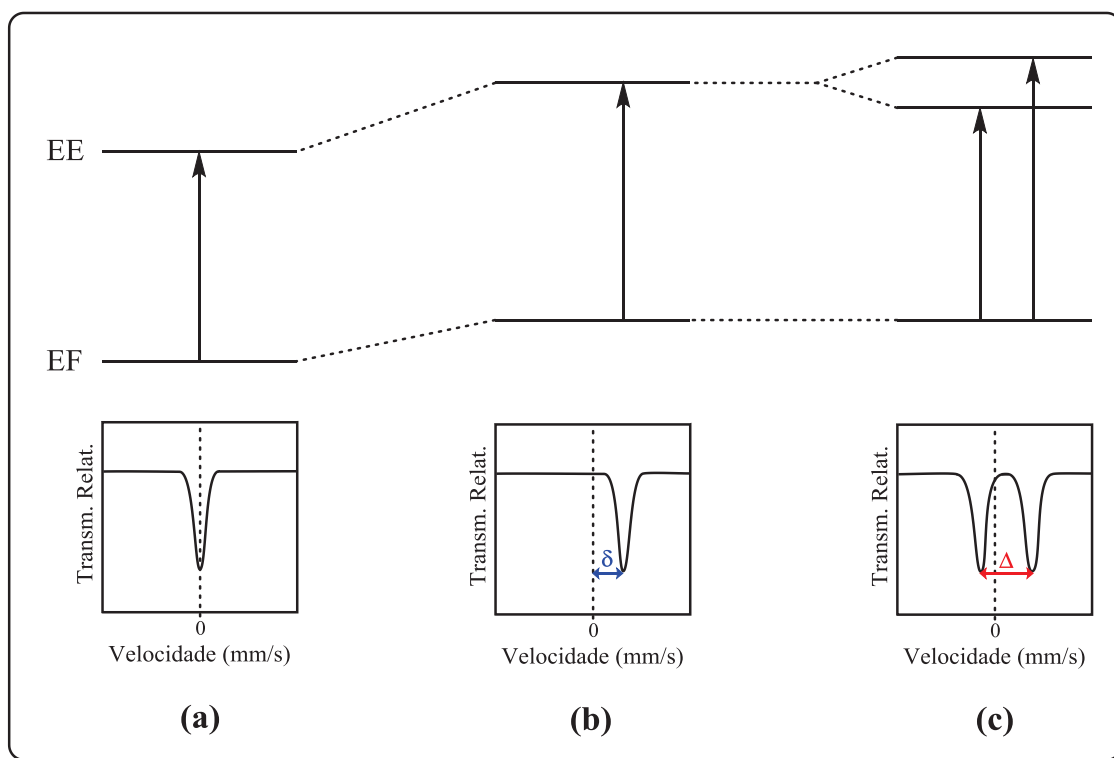
Em um experimento Mössbauer, a radiação emitida por uma fonte passa através do absorvedor contendo a amostra, e parte dessa radiação é absorvida e o restante passa para o detector. Para estudar os níveis nucleares de um composto, se faz necessário a modificação na energia da radiação gama até que essa energia seja adequada para a absorção ressonante.

A movimentação oscilatória da fonte em relação ao absorvedor gera essa mudança na energia da radiação. O gráfico resultante dessa espectroscopia é normalmente uma relação de transmissão relativa *versus* a velocidade da fonte em relação à amostra (dada em mm/s). O caso mais simples de Mössbauer é quando a fonte e a amostra estão inseridos em um mesmo ambiente químico, e o gráfico gerado é um singlete em velocidade zero (Esquema A13(a)).

Os espectros Mössbauer se diferem entre si dependendo do tipo de interação entre a carga nuclear e os campos elétricos e magnéticos externos. Essas interações hiperfinas podem provocar deslocamentos ou desdobramentos de níveis de energia nuclear, e dão origem aos parâmetros conhecidos como deslocamento isomérico ( $\delta$  ou I.S. – do inglês *isomer shift*) e desdobramento quadrupolar ( $\Delta$  ou Q. S. – do inglês *quadrupole splitting*).

O deslocamento isomérico, também conhecido com deslocamento químico, está relacionado com a interação eletrostática entre a distribuição de carga no núcleo e os elétrons  $s$  (que possuem uma possibilidade finita de serem encontrados no núcleo); esta interação resulta em um pequeno deslocamento do estado fundamental e excitado de um núcleo, como mostra o Esquema A13(b). Apesar das mudanças no  $\delta$  ocorrerem devido as contribuições eletrônicas  $s$ , alterações na densidade eletrônica  $p$  e  $d$  também afetam no valor de deslocamento isomérico através de interações indiretas com os elétrons  $s$ .

Outro parâmetro estudado é o desdobramento quadrupolar que está relacionado com a distribuição da carga em um núcleo. Em cargas esféricas, o momento de quadrupolo é nulo, e por isso não são observados desdobramentos quadrupolares. Quando  $I > 1/2$ , a distribuição não esférica nuclear interage com o gradiente de campo elétrico externo, resultando no desdobramento dos níveis nucleares. Para o caso do isótopo  $^{57}\text{Fe}$ , o estado fundamental ( $I = 1/2$ ) permanece inalterado, enquanto seu estado excitado ( $I = 3/2$ ) se desdobra em 2 subníveis. O espectro resultante se apresentará na forma de um dubleto, e a separação entre as linhas compõe o desdobramento quadrupolar,  $\Delta$  (Esquema A13(c)).



**Esquema A13.** Mudanças nos níveis de energia nuclear (a) núcleo isolado, (b) deslocamento isomérico, (c) desdobramento quadrupolar. Os gráficos genéricos inferiores mostram o resultado dessas interações.

### ANEXO 3. TRATAMENTOS MATEMÁTICOS DOS DADOS CINÉTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE

Para este trabalho, foram utilizados quatro métodos diferentes para o tratamento dos dados cinéticos e para os cálculos das constantes de velocidade observadas<sup>117</sup>:

- 1) Método da Absorbância no tempo infinito
- 2) Método de Guggenheim
- 3) Método de Kedzy-Swinbourne
- 4) Método Não Linear

#### 3.1. Método da Absorbância no tempo infinito

Considerando uma reação de primeira ordem do tipo  $A \rightarrow B$ , onde existem constantes proporcionais à essas espécies ( $p_A$  e  $p_B$ ) que contribuem para uma certa propriedade física, como a absorbância neste caso. A absorbância lida em qualquer tempo é dado pela Equação (A5), sendo  $C$  é uma constante de contribuição do solvente ou de qualquer outro composto inerte:

$$A_t = p_A [A] + p_B [B] + C \quad (A5)$$

Substituindo a Equação (A5) em uma equação de primeira ordem, tem-se que:

$$A_t = p_A [A]_0 e^{-kt} + p_B [A]_0 [1 - e^{-kt}] + C \quad (A6)$$

As absorbâncias inicial ( $A_0$ ) e no tempo infinito ( $A_\infty$ ) são expressas da seguinte forma, onde  $[A]_0$  é a absorbância inicial:

$$A_0 = p_A [A]_0 + C \quad (A7)$$

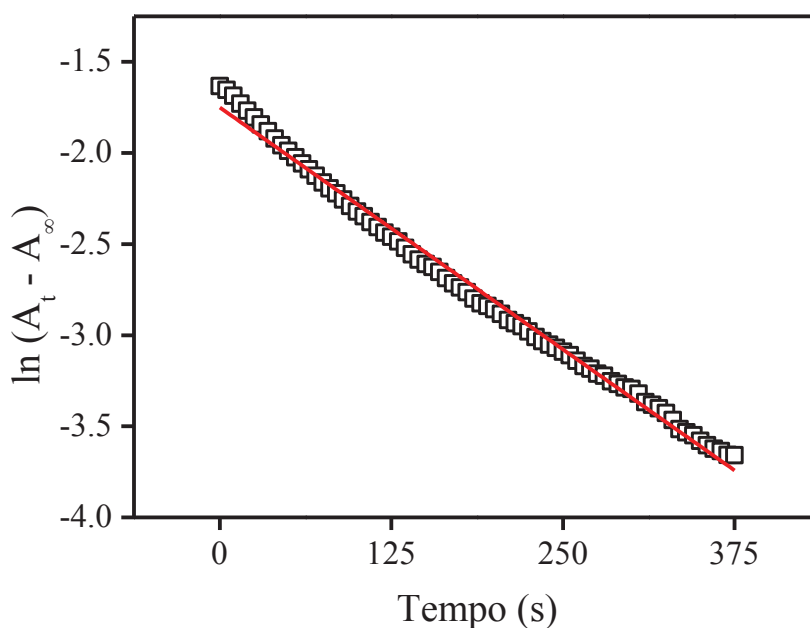
$$A_\infty = p_B [A]_0 + C \quad (A8)$$

Substituindo as Equações (A7) e (A8) na Equação (A6), tem-se a seguinte equação:

$$\frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = e^{-kt} \quad (\text{A9})$$

Linearizando a Equação (A9), temos uma equação, cujo o gráfico de  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs tempo, apresentará o coeficiente angular igual à  $-k$ .

$$\ln(A_t - A_\infty) = -kt + \ln(A_0 - A_\infty) \quad (\text{A10})$$



**Figura A17.** Representação gráfico do método de Absorbância no tempo infinito.

### 3.2. Método de Guggenheim

Nem sempre é possível conhecer a absorbância no tempo infinito de uma reação, ou pela reação necessitar de muito tempo para ocorrer, ou a ocorrência de reações secundárias ou ainda, pela perda da linha de base. Para isso, Guggenheim e Kedzy-Swinbourne desenvolveram métodos que dispensam o conhecimento prévio do valor de  $A_\infty$ .

A partir do rearranjo da Equação (A9) deduzida no item anterior, e considerando uma reação na qual o intervalo de tempo entre dois pontos (simbolizado por  $\tau$ ) seja sempre o mesmo, é possível escrever duas expressões de absorbância. Uma correspondente ao tempo  $t$ , e outra ao tempo  $t + \tau$ :

$$A_t = (A_0 - A_\infty)e^{-kt} + A_\infty \quad (A11)$$

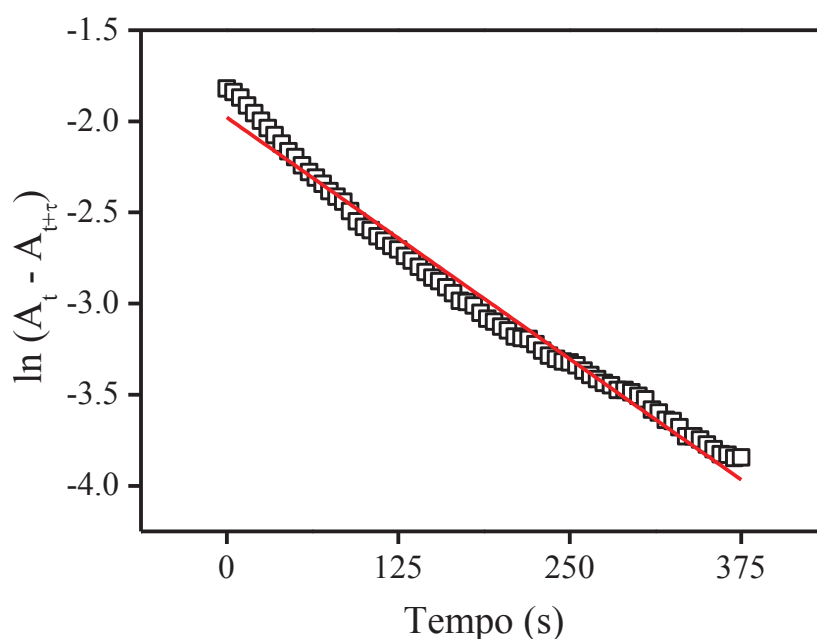
$$A_{t+\tau} = (A_0 - A_\infty)e^{-k(t+\tau)} + A_\infty \quad (A12)$$

Subtraindo a Equação (A12) da Equação (A11):

$$(A_t - A_{t+\tau}) = (A_0 - A_\infty)e^{-kt} - [(A_0 - A_\infty)e^{-k(t+\tau)}] \quad (A13)$$

Rearranjando a Equação (A13) e linearizando o resultado, encontramos uma expressão cujo gráfico de  $\ln(A_t - A_{t+\tau})$  vs tempo fornece o valor de  $-k$ :

$$\ln(A_t - A_{t+\tau}) = -kt + \ln[(A_0 - A_\infty)(1 - e^{-k\tau})] \quad (A14)$$



**Figura A18.** Representação gráfica do método de Guggenheim.

Para uma melhor resposta, os valores de  $\tau$  devem estar entre 2 a 3 tempos de meia vida do composto.

### 3.3. Método de Kedzy-Swinbourne

Neste método, é feita a divisão entre as Equações (A11) e (A12) descritas no item anterior, resultando na seguinte expressão:

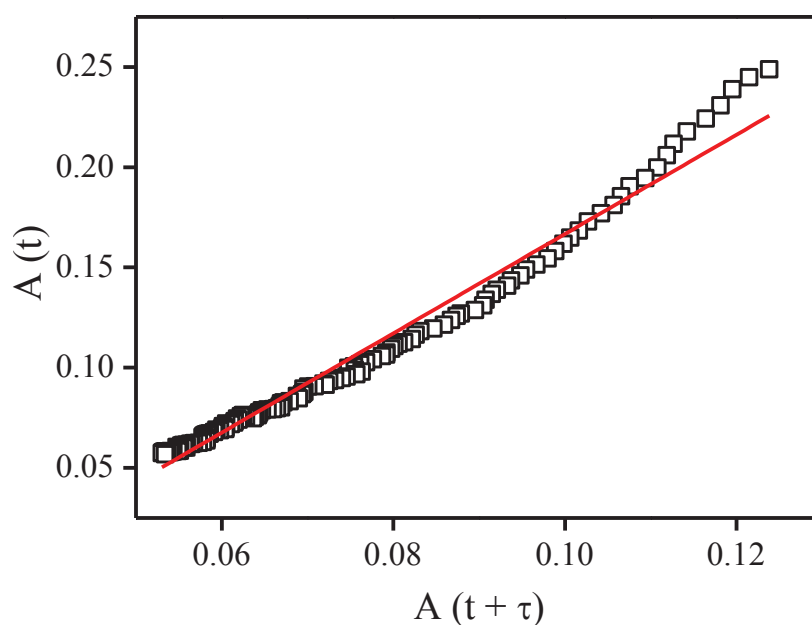


$$\frac{(A_t - A_\infty)}{(A_{t+\tau} - A_\infty)} = e^{k\tau} \quad (\text{A15})$$

Resolvendo a Equação (A15) em função de  $A_t$ , tem-se que:

$$A_t = A_\infty(1 - e^{k\tau}) + A_{t+\tau}e^{k\tau} \quad (\text{A16})$$

Um gráfico linear de  $A_t$  vs  $A_{t+\tau}$  terá como coeficiente angular o valor de  $e^{k\tau}$ . Para este método, o valor de  $\tau$  deve estar entre 1 a 1,5 tempos de meia vida.



**Figura A19.** Representação gráfica do método de Kedzy-Swinbourne.

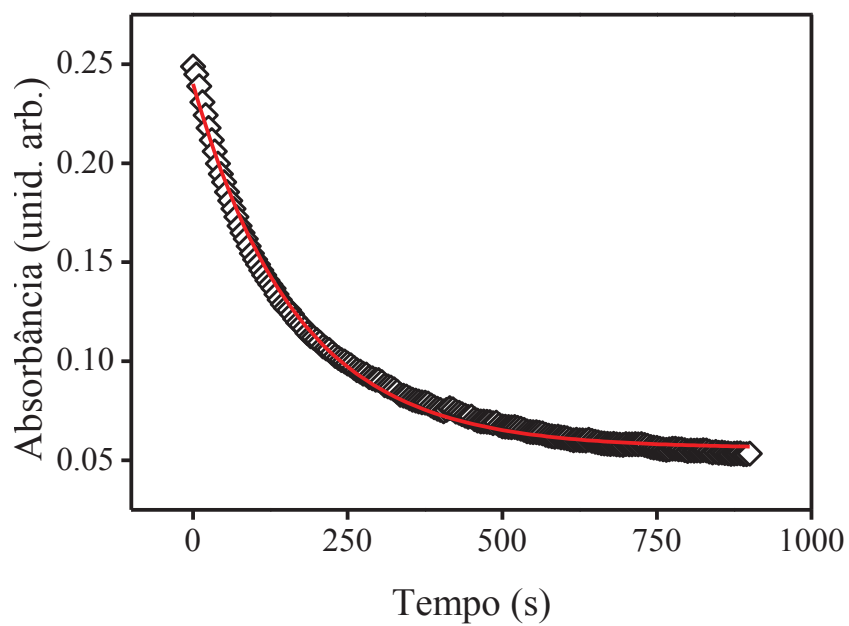
Os métodos apresentados até aqui também são conhecidos pelo termo "*Time Lag*" pois dependem da variação da absorbância (ou de outra propriedade física) em um determinado intervalo de tempo.

### 3.4. Método Não Linear

Os métodos não lineares são bastante utilizados para o tratamento dos dados cinéticos. Neste método utiliza-se de equações não lineares que expressam a dependência da absorbância (no presente caso) com o tempo.

Para um comportamento de reação de primeira ordem é possível equacionar a variação da absorbância com o tempo e calcular a constante de velocidade como mostra a Equação (A17):

$$A_t = A_{\infty} + (A_0 - A_{\infty})e^{-kt} \quad (\text{A17})$$

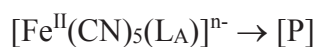
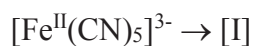
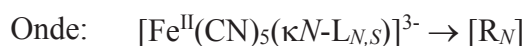
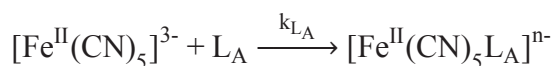
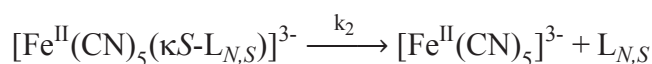
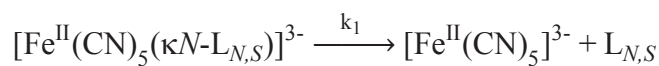


**Figura A20.** Representação gráfica do método não linear.

## Anexo 4

## ANEXO 4. DEDUÇÃO MATEMÁTICA DA LEI DE VELOCIDADE PARA DUAS REAÇÕES PARALELAS DE PRIMEIRA ORDEM

Considere as reações abaixo ( $L_A$  = ligante de ataque):



E conhecendo as integrais para  $[R_N]$  e  $[R_S]$ :

$$\frac{d[R_x]}{dt} = -k_x[R_x] \therefore [R_x] = [R_x]_0 e^{-k_x t} \quad (\text{A18})$$

É possível deduzir a lei de velocidade, sabendo que:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{L_A} [I][L_A] \quad (\text{A19})$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1 [R_N] + k_2 [R_S] - k_{L_A} [I][L_A] \quad (\text{A20})$$

Assumindo a aproximação do estado estacionário para  $[I]$ , temos:

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \therefore k_1[R_N] + k_2[R_S] = k_{L_A}[I][L_A]$$

$$[I] = \frac{k_1[R_N] + k_2[R_S]}{k_{L_A}[L_A]} \quad (A21)$$

De acordo com a Equação (A18), a Equação (A21) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$[I] = \frac{k_1[R_N]_0 e^{-k_1 t} + k_2[R_S]_0 e^{-k_2 t}}{k_{L_A}[L_A]} \quad (A22)$$

Substituindo (A22) em (A19) e rearranjando a equação, obtemos:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[R_N]_0 e^{-k_1 t} + k_2[R_S]_0 e^{-k_2 t} \quad (A23)$$

Integrando a equação (A23):

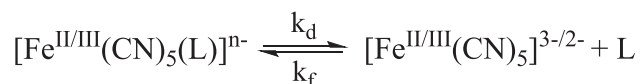
$$[P] = [R_N]_0(1 - e^{-k_1 t}) + [R_S]_0(1 - e^{-k_2 t}) \quad (A24)$$

Conhecendo a lei de Lambert-Beer ( $A = \varepsilon lc$ ), é possível converter a concentração de um composto para deixá-lo em função de sua absorbância. Além disso, foi adicionado um fator de correção na absorbância inicial, dando a seguinte equação:

$$A = (A_{\infty 1} - A_0)(1 - e^{-k_1 t}) + (A_{\infty 2} - A_0)(1 - e^{-k_2 t}) + A_0 \quad (A25)$$

## ANEXO 5. DEDUÇÃO DA LEI DE VELOCIDADE PARA O MECANISMO DISSOCIATIVO S<sub>N</sub>1

Dado as seguintes reações, onde L – ligante de interesse e L<sub>A</sub> – ligante de ataque:



E considerando:  $[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L}_A)]^{n-} \rightarrow [\text{P}]$

$[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5(\text{L})]^{n-} \rightarrow [\text{R}]$

$[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]^{3-/2-} \rightarrow [\text{I}]$

É possível deduzir a lei da velocidade, sabendo que:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_{\text{L}_A} [\text{I}] [\text{L}_A] \quad (\text{A26})$$

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_d [\text{R}] - k_f [\text{I}] [\text{L}] - k_{\text{L}_A} [\text{I}] [\text{L}_A] \quad (\text{A27})$$

Assumindo a aproximação do estado estacionário em I, temos:

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = 0; \text{ logo } \rightarrow [\text{I}] \{k_f [\text{L}] + k_{\text{L}_A} [\text{L}_A]\} = k_d [\text{R}]$$

Rearranjando a equação resultante acima:

$$[\text{I}] = \frac{k_d [\text{R}]}{k_f [\text{L}] + k_{\text{L}_A} [\text{L}_A]} \quad (\text{A28})$$

Substituindo a Equação (A28) em (A26), encontra-se a seguinte expressão:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{L_A} [L_A] \left[ \frac{k_d [R]}{k_f [L] + k_{L_A} [L_A]} \right]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_{L_A} k_d [R] [L_A]}{k_f [L] + k_{L_A} [L_A]} \quad (A29)$$

Sendo  $[P_\infty] = [P] + [R]$ :

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{(k_{L_A} k_d [L_A])([P_\infty] - [P])}{k_f [L] + k_{L_A} [L_A]} \quad (A30)$$

Rearranjando a Equação (A30), obtemos:

$$\frac{d[P]}{[P_\infty] - [P]} = \frac{k_{L_A} k_d [L_A]}{k_f [L] + k_{L_A} [L_A]} dt \quad (A31)$$

Integrando a Equação (A31), obtemos a expressão de  $k_{obs}$ :

$$k_{obs} = \frac{k_{L_A} k_d [L_A]}{k_f [L] + k_{L_A} [L_A]} \quad (A32)$$

Onde  $L_A = N$ -metilpirazínio para o composto de  $Fe^{2+}$  e piridina para o composto de  $Fe^{3+}$ .